

Untersuchungen an ^{14}C mit dem Szintillationszähler.

Von HANS SCHNEIDER.

(Eingegangen am 18. März 1955.)

Mit 7 Textabbildungen.

1. Überblick und Problemstellung.

Das radioaktive Kohlenstoffisotop ^{14}C ist für die organische Chemie und für die Untersuchungen biologischer Materialien von großer Bedeutung. Für die Anwendung unter anderem als sog. tracer steht ^{14}C in Form von BaCO_3 und ^{14}C -markierten organischen Verbindungen im Handel zur Verfügung.

Man kannte schon früher mehrere Meßmethoden, welche aber mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden sind [1, 2]. Die Maximalenergie der β -Teilchen des Kohlenstoffisotops ^{14}C beträgt nur 170 KeV und aus diesem Grund ist der Nachweis sehr schwer. Meistens werden die vorliegenden Proben verascht und die spezifische Aktivität des dabei entstandenen Kohlendioxids bestimmt. Dieses verwendet man unmittelbar als Füllgas eines Zählrohrs. Oft benutzt man aber die CO_2 -Methode, wobei man zuerst das CO_2 in BaCO_3 überführt und dann die Aktivität der BaCO_3 -Schichten in einem Fensterzählrohr bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, die Frage zu klären, inwieweit der Szintillationszähler zum Nachweis von gasförmigem ^{14}C verwendet werden kann, und welche Vorteile er in Bezug auf die bisher benutzten Methoden besitzt.

2. Meßanordnung.

Zur Aktivitätsbestimmung stand radioaktives Kohlendioxyd zur Verfügung (d. h. ein Gemisch aus aktivem und nichtaktivem CO_2). In der gebrauchten Versuchsanordnung wurde das Kohlendioxyd in ein vorher ausgetrocknetes zylindrisches Gefäß geleitet, in dem sich in den meisten Fällen eine dünne Schicht Anthracen befand. Mit Hilfe von Manometern konnte der vorhandene CO_2 -Druck abgelesen werden, und mittels seitlicher Stutzen das CO_2 nach Belieben mit trockener Luft eingefroren werden. Der Anthracenschicht gegenüber war die Photokathode des jeweils verwendeten Photo-Sekundärelektronenverstärkers (P.V.). Bei verschiedenen Versuchen wurden die P.V. zur Erdrückung ihrer Dunkelimpulszahlen gekühlt.

Die Abb. 1 zeigt den benutzten Aufbau der Kühlapparatur. Ein Kupferrohr mit Fenster wird über den P.V. geschoben. An diesem Rohr ist ein Kupferblech (K) angebracht, der in flüssige Luft taucht. Zur Vermeidung von Wärmeleitung wird das Kupferrohr in einen isolierenden Kasten mit Asbest gesetzt und nach außen hin mit zwei Neusilber-Rohren verlängert. In den Enden der beiden wird das Meßgefäß eingeführt, die andere nimmt ein Plexiglasrohr, das den P.V. hält, sowie die Spannungsteilerwiderstände (R). An diesem Ansatz kann eine Pumpe angeschlossen werden, durch die Luftlöcher im Plexiglasrohr das Innere evakuiert und mit trockener Luft durch ein Chlorkalziumrohr versehen werden. Das Plexiglasrohr ist durch ein

Fenster aus demselben Material abgeschlossen, durch welches die einzelnen Zuleitungen gehen.

Für die meisten Versuche wurde folgende Apparatur benutzt. Die Abb. 2 zeigt das Blockschaltbild.

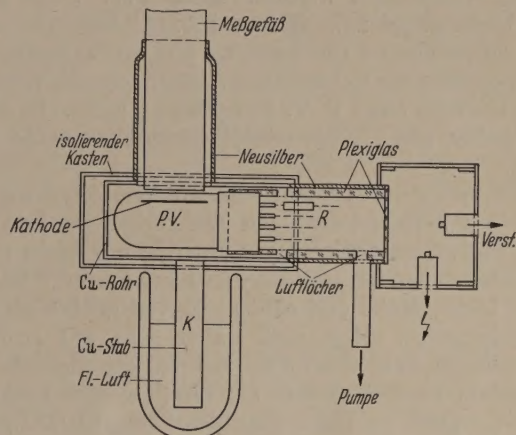


Abb. 1. Aufbau der Apparatur zur Kühlung des P.V.

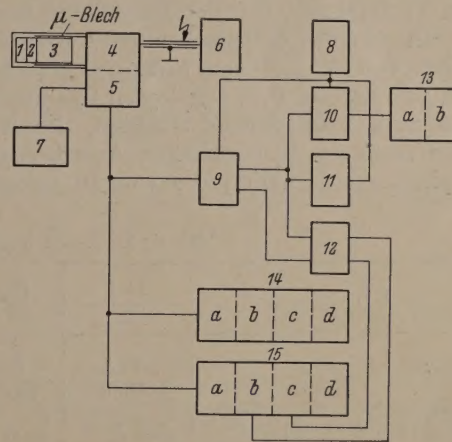


Abb. 2. Blockschaltungsdiagramm. 1 Kristall bei γ -Strahlen oder Leuchtstoff im Meßgefäß bei ^{14}C ; 2 Lichtleiter; 3 P.V. mit μ -Blechmantel; 4 Spannungsteiler; 5 Vorverstärker; 6 Hochspannungsgerät (röhrenstabilisiert); 7 u. 8 Niedervoltnetzgeräte (röhrenstabilisiert); 9 Hauptverstärker; 10 Differentialdiskriminator (Auflösung $\approx 25 \mu\text{sec.}$); 11 1000-fach Untersetzter (Auflösung $\approx 2 \mu\text{sec.}$); 12 BRAUN'sche Röhre; 13a 100-fach Untersetzter mit Diskriminator (Auflösung $\approx 20 \mu\text{sec.}$); 13b Glimmlampenstabilisiertes Netzgerät zu 13a; 14a Verstärker; 14b Diskriminator; 14c Mittlere Gleichstromstufe zur Impulsmessung; 14d Glimmlampenstabilisiertes Netzgerät zu 14a-c; 15a Verstärker; 15b Diskriminator-Univibrator zur Aufhellung; 15c Einmalige Ablenkung; 15d Netzgerät dazu.

Gleich hinter dem jeweils benutzten P. V. war ein Vorverstärker angeschlossen. Dieser Verstärker war dann durch ein abgeschirmtes Kabel kleiner Kapazität mit dem Hauptverstärker verbunden. Die benutzten Vorverstärker bestanden aus einer Röhre in Anodenbasisschaltung (sog. Kathodenverstärker) mit oder ohne vorgeschalteten Widerstandsverstärkerstufen. Die Vorverstärker dienten dazu, die P. V. un-

abhängig von der angeschlossenen Kabellänge zum Hauptverstärker hin kapazitiv stets gleich zu belasten und die Verstärkung sofort nach dem P.V. weiter zu erhöhen, um damit die Störanfälligkeit zu verkleinern. Der Hauptverstärker erlaubte die Abnahme maximaler Impulshöhen von ± 100 Volt gegen Erde bei einer oberen Frequenzgrenze von 1 MHz. An den Hauptverstärker wurden nun Untersetzer mit einfachen Diskriminatoren (Impulshöhenwähler) angeschlossen [3]. Sie registrieren alle Impulse von einer bestimmten Größe an. Bei einigen Versuchen wurde ein Differentialdiskriminator verwendet. Er registriert nur Impulse einer vorgewählten, bestimmten Impulshöhe (besser: deren Amplitude innerhalb eines vorgewählten Impulshöhenintervalls fällt). Die Impulse konnten auch an einer BRAUN'schen Röhre mit Aufhellung beobachtet werden. Beim P.V. stellt man zum Unterschied zum GEIGER-MÜLLER-Zählrohr größere Ansprüche an die Leistung und an die Konstanz der Spannung des Netzgerätes, da die Stromspannungscharakteristik eines P. V. kein Plateau zeigt. Es wurden daher gute, röhrenstabilisierte Netzgeräte benutzt.

Die von dem radioaktiven Kohlendioxyd ausgesandten β -Teilchen erzeugen Lichtblitze im Leuchtstoff, die wegen der geringen Energie nur klein sind. Die entsprechenden elektrischen Signalimpulse haben daher kleine Höhe und sind nicht viel größer als die Dunkelimpulse. Man muß daher sehr auf geringe Dunkelimpulszahlen achten. Bei den durchgeführten Versuchen kommt es sehr auf ein günstiges Verhältnis der Signal- zu Dunkelimpulszahlen (S.I./D.I.) an, denn dieses gibt ja die mindest nachweisbare Aktivität wieder. Dieses Verhältnis hängt nun von der benutzten Verstärkung, von der Einstellung der Diskriminatoren (da die entsprechenden Impulshöhenverteilungen von ^{14}C und vom Störpegel verschieden sind) und von der am P.V. angelegten Spannung ab. Jedenfalls muß man danach trachten, durch entsprechende Wahl der geometrischen Anordnung und des Phosphors die Signalimpulse vom ^{14}C möglichst

groß zu machen. Durch eine günstige Einstellung an Diff.-Diskriminator und durch Kühlung konnte eine Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit erreicht werden.

3. Messungen.

a) Voruntersuchungen.

Da es bei Untersuchungen mit ^{14}C sehr auf die Zahl der Dunkelimpulse ankommt, wurden die benutzten Photo-Sekundärelektronenverstärker daraufhin untersucht. Zu dieser Arbeit wurden nur die statischen Arten und davon nur der elektrisch fokussierte und der unfokussierte Typ verwendet. Nähere Einzelheiten ersieht man aus Tabelle 1.

Zunächst wurden bei einer bestimmten Einstellung des Verstärkers, des Diskriminatoren und der Hochspannung Messungen mit einer Röhre 1 P 21 durchgeführt. Der P. V. hatte vorher längere Zeit im Dunkeln gelagert und das Hochspannungsgerät sowie die gesamte sonstige Apparatur waren schon länger im Betrieb. Gibt man jetzt die Hochspannung an die P.V.-Einheit, so nehmen die Dunkelimpulszahlen am Anfang ab, um später einen Endwert zu erreichen. Einen ähnlichen Verlauf erhält man beim P. V. 931-A. Ein Unterbrechen der Hochspannung bewirkte immer wieder einen analogen Verlauf. Dagegen weisen der P.V. 5819, sowie der Schweizer P.V. von SCHAEFFEL (Zürich) am Anfang ein Zunehmen der Impulszahlen bis zu einem Maximum auf. Die Dunkelimpulse nehmen dann anschließend ebenfalls bis zu einem Endwert ab.

Es zeigt sich, daß der Dunkelstrom eines P.V. von seiner Vorgeschichte abhängt. Strahlt man Tageslicht ein, ohne daß der P. V. eingeschaltet ist und mißt nach Aufheben der Einstrahlung anschließend die Dunkelimpulszahlen, so sind diese beträchtlich höher als bei vorheriger Lagerung im Dunkeln. Sie nehmen dann mit der Zeit wieder bis zum Normalwert ab. Um reproduzierbare Resultate zu erhalten, wurde mit Hilfe einer Hg-Lampe eingestrahlt und verschiedene Belichtungsdauern gewählt. Mit zunehmender Belich-

Tabelle 1. Daten benutzter Photosekundärelektronenverstärker.

P.V.	EMJ 5311	Fernseh FS 9/A	RCA				Schaeffel ETH - Zürich
			931-A	1 P 21	1 P 28	5819	
<i>Photokathode:</i>							
Art	End- kathode	End- kathode	Innen- kathode	Innen- kathode	Innen- kathode	End- kathode	End- kathode
Fläche in cm^2	5	5	1,9	1,9	1,9	11	8
Max. Empfindlichkeit bei	4800 Å	4800 Å	4000 Å	4000 Å	3400 Å*)	4800 Å**)	4300 Å
Langwellige Grenze	6800 Å	7000 Å	7000 Å	7000 Å	7000 Å	7000 Å	5700 Å
Empfindlichkeit	$20\mu\text{ A/L}^a)$	$30\mu\text{ A/L}^b)$	$10\mu\text{ A/L}^c)$	$40\mu\text{ A/L}^c)$	$15\mu\text{ A/L}^c)$	$40\mu\text{ A/L}^c)$	$15\mu\text{ A/L}^b)$
<i>Verstärkung:</i>							
Stufenzahl (Dynoden)	11	9	9	9	9	10	17
Stufenspannung (Volt)	160	$\approx 100^{***})$	100	100	100	90	≈ 190
(Letzte Dynode-Anode entsprechend)							
Zugehörige Verstärkung	10^7	$\geq 10^5$	10^6	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^8$
Max. Gesamtspannung (Volt):	2150	1150	1250	1250	1250	1250	4000
<i>Strom:</i>							
Max. Anodenstrom in mA (Dauerbelastung)	1	0,75	1	1	1	0,75	0,5
Dunkelstrom (Zimmertem- peratur) in Amp. bei obigen Stufenspannungen.	10^{-7}	$< 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	10^{-7}	—	$< 10^{-7}$	$< 10^{-7}$

gemessen mit Wolfram-Lampe:

a) Temp. = 2848°K

b) Temp. = 2360°K

c) Temp. = 2780°K

*) Umhüllung ist aus Uviol-Glas. Röhre mit sehr geringem Dunkelstrom.

**) Eine Neuentwicklung kurzweiliger.

***) Es sind ungleiche Spannungsstufen zu empfehlen.

ngsdauer nehmen die Dunkelimpulszahlen zu. Wahrscheinlich handelt es sich bei dem durch vorherige Lichtbestrahlung erhöhten Dunkelstrom um eine Phosphoreszenz der Photokathode. Auch nach stärkeren Lichtblitzen bei Szintillationen könnte eine solche nachklingende Phosphoreszenz auftreten.

Hat man P.V. mit hoher Kathodenspannung und großer Verstärkung wie das beim Schweizer P. V. der Fall ist, so erhält man Störungen beim Berühren des Messkolbens. Die Dunkelimpulszahlen steigen wesentlich an und sind zeitlich nicht konstant. In diesem Fall bringt die Erdung der Kathode — damit liegt die Anodenseite hoch — Vorteile und es werden konstantere Verhältnisse erreicht. Die Ankopplung an den nachfolgenden Verstärker erfolgt dann mit einem spannungsfesten Kondensator. Die erwähnten Störungen verschwinden auch, wenn man bei geerdeter Anodenseite, den gegebenenfalls den P.V. umgebenden Schutzmantel an Kathodenpotential legt.

b) Messungen mit Kühlung und P.V. 1 P 28 an ^{14}C .

Zunächst sollen an Hand der mit einer einfachen Apparatur durchgeführten Versuche einige Meßergebnisse aufgezeigt werden [4]. Die einfachere Apparatur hatte einen Unter-setzer mit festem Ansprechpegel und durch Veränderung der vorhergehenden Verstärkung konnte eine Impulshöhenwahl erfolgen. Als Unter-setzer wurde ein Gerät von FRIESECKE u. ÖPFNER verwendet.

Zur Durchführung des Versuches lag eine Gasprobe von 5 cm^3 (Normalbedingungen) radioaktiven Kohlenoxyds mit einer Aktivität von 10^{-3} mC vor. (Die Gasprobe bestand aus einem Gemisch von $^{14}\text{CO}_2$ und gewöhnlichem, nicht radioaktivem CO_2). Die bekannte bez. Aktivität betrug $4,5\text{ mC/Mol CO}_2$. Es wurden bei einer bestimmten Verstärkung 8100 Imp/min bei einem CO_2 -Druck im Meßgefäß von 25 mm Hg und einem Störpegel von 40 Dunkelimpulsen/min gemessen. Dieser ist im vorliegenden Fall hauptsächlich durch thermische Dunkelimpulse bedingt und weniger durch γ -Störstrahlung der Umgebung, da der verwendete Schirm ziemlich dünn war. Durch Erhöhung des CO_2 -Druckes im Meßgefäß auf 760 mm Hg würde man $2,4 \times 10^5\text{ Imp/min}$ zählen. Die Extrapolation ist berechtigt, wie eine Messung der Druckabhängigkeit gezeigt hat. Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der Stoßzahlen vom Druck. Die Stoßzahl nahm bei der bei obigem Versuch benutzten Schichtdicke des Anracenpulvers von 80 mg/cm^2 in dem untersuchten Bereich bis 600 mm linear mit dem Druck zu. (Andere Schichtdicken wurden bei den Versuchen auch verwendet. Sie ergaben hier das gleiche Ergebnis. Die Meßgefäße hatten bei allen ^{14}C -Untersuchungen in dieser Arbeit die gleiche Form). Durch Herablassen des enganschließenden Stempels im Meßgefäß wurde das wirksame Gasvolumen bei obigem Höchstdruck variiert, bis die Impulszahlen abnahmen, und es konnte dann das benötigte CO_2 -Volumen zu ungefähr 5 cm^3 bestimmt werden. Man braucht also die benutzten großen Meßgefäße gar nicht. Mit obigen Werten wird die untere Nachweisgrenze bei einem Grenzverhältnis der Signal- zu Dunkelimpulszahlen von 4:

$$4,5 \cdot \frac{40}{2,4 \cdot 10^5} \cdot 4 \approx 3 \cdot 10^{-3}\text{ mC/Mol CO}_2.$$

Diese Empfindlichkeitsangabe ist druckabhängig).

Wie sich aus Versuchen ohne Kühlung ergeben hat, kann man bei besserer Einstellung der Verstärkung noch den Faktor 2 gewinnen, so daß die untere Empfindlichkeitsgrenze im vorliegenden Fall $1,5 \cdot 10^{-3}\text{ mC/Mol CO}_2$ betragen würde. Man kann nun folgende Rechnung durchführen und nimmt dazu am besten eine untere Nachweisgrenze von $10^{-3}\text{ mC/Mol CO}_2$ an. Das sind $\approx 2 \cdot 10^{-2}\text{ }\mu\text{C/g}$. Zur Ausführung

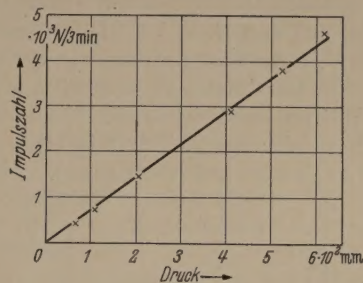


Abb. 3. Abhängigkeit der Stoßzahlen N vom CO_2 -Druck.

der Versuche sind ungefähr $5\text{ cm}^3\text{ CO}_2$ bei Normaldruck notwendig, d. h. rund $0,01\text{ g CO}_2$, und es ist daher eine Mindest-Aktivität von $2 \cdot 10^{-4}\text{ }\mu\text{C}$ (8 Zerfälle/sec) noch nachweisbar. ($2 \cdot 10^{-4}\text{ }\mu\text{C}$ entsprechen $4 \cdot 10^{-11}\text{ Gramm reinem }^{14}\text{C}$). Die Ausbeute obiger Messungen ist $\approx 10\%$ und kann wahrscheinlich durch bessere geometrische Anordnung vergrößert werden.

c) Messungen ohne Kühlung an ^{14}C .

Bei derselben Röhre 1 P 28 ergibt sich eine Empfindlichkeitsgrenze von $1,5 \cdot 10^{-2}\text{ mC/Mol}$. Im Anschluß daran wurden die Versuche ohne Kühlung mit

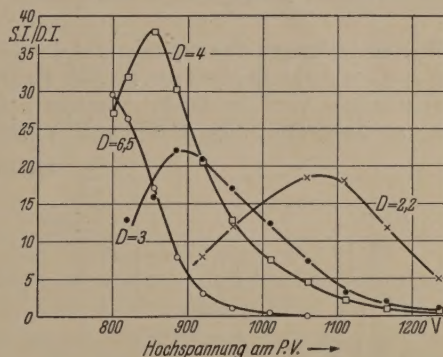


Abb. 4. Abhängigkeit des Signal- zu Dunkelimpulsverhältnisses (S.I./D.I.) von der Hochspannung U_a beim P. V. 1 P 28. Die Verstärkung D ist Parameter, $D = 10$ größte Verstärkung und $D = 0$ kleinste Verstärkung, lineare Einstellung. Der CO_2 -Druck betrug 24 mm .

einer neueren Röhre 1 P 28 wiederholt und bereits eine um einen Faktor 4 tiefere Empfindlichkeitsgrenze erreicht $= 4 \cdot 10^{-3}\text{ mC/Mol}$. Man hat also die Hoffnung bei Durchführung der Messung mit Kühlung auch einen weiteren Faktor 4 (siehe vorhergehende Rechnung mit Kühlung) zu gewinnen. Versuche mit einem P.V. EMI 5311 mit Endkathode ergaben mit dieser einfachen Apparatur eine vorläufige Empfindlichkeitsgrenze von $8 \cdot 10^{-3}\text{ mC/Mol CO}_2$ (Röhre verspricht gute Empfindlichkeit). Versuche mit dem P.V. 5819 ergaben schlechtere Empfindlichkeitsgrenzen. Um die Abhängigkeit des Signal- zu Dunkelimpulsverhältnisses von der Verstärkungseinstellung und von der Hochspannung U_a des P. V. deutlich vor Augen zu führen, werden die Kurven der Abb. 4 mit einem P.V. 1 P 28 aufgenommen, gezeigt. Dabei ist

die Verstärkung „D“ (und die damit verbundene Impulshöhenwahl) Parameter.

Untersuchungen mit klarem durchsichtigen polykristallinem Naphthalin und ZnS/Ag als Szintillationssubstanzen ergaben schlechtere Empfindlichkeitsgrenzen.

d) Weitere Messungen mit verschiedenen P.V. an ^{14}C und erweiterter Apparatur.

Mit der am Anfang beschriebenen Apparatur wurden nun Versuche mit den P. V. 1 P 21, 931—A und dem Schweizer P. V. unternommen, um die Brauchbarkeit der Röhren für den Nachweis untereinander zu vergleichen. (Anthracenschichtdicken 80 mg/cm^2 ; 5 cm^3 Gasprobe (Normalbedingungen) mit einer Aktivität von $7 \cdot 10^{-4}\text{ mC}$ stand zur Verfügung). Abb. 5 zeigt

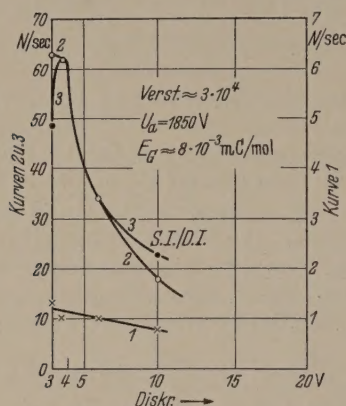


Abb. 5. Integrale Impulshöhenverteilungen des Signals und des Dunkelrauschens und die Abhängigkeit des Signal- zu Dunkelimpulsverhältnisses (SI/DI) von der Diskriminatoreinstellung ohne Kühlung beim Schweizer P.V. (CO_2 -Druck = 38 mm; Arbeitswiderstand des P.V. 30 K-Ohm). Kurve 1) Dunkelimpulse; 2) Signal; 3) SI/DI.

Impulshöhenverteilungen des Signals und des Dunkelrauschens und die Abhängigkeit des Signal- zu Dunkelimpulsverhältnisses von der Diskriminatoreinstellung ohne Kühlung beim Schweizer P.V. Abb. 6 zeigt das-

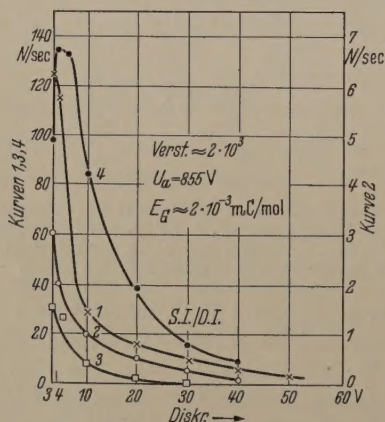


Abb. 6. Integrale Impulshöhenverteilungen des Signals und des Dunkelrauschens und die Abhängigkeit des Signal- zu Dunkelimpulsverhältnisses (SI/DI) von der Diskriminatoreinstellung mit Kühlung beim 1 P 21. (CO_2 -Druck = 20 mm; Arbeitswiderstand des P.V. 10 K-Ohm). Kurve 1) Dunkelimpulse ohne Kühlung; 2) Dunkelimpulse mit Kühlung; 3) Signal; 4) SI/DI.

selbe für Kühlung vom 1 P 21. Dabei fällt auf, daß die Röhre 1 P 21, die bei Zimmertemperatur eine große Dunkelimpulszahl hat, bei Kühlung einen großen Reduktionsfaktor des Rauschens zeigt. Bei dem benutzten P.V. 931—A ergaben sich keine besseren Nachweisgrenzen. Aus den vorhergehenden Abbildungen ersieht man, daß das Verhältnis SI/DI durch-

weg ein Maximum durchläuft. Die Abbildungen weisen gemäß der für den 1 P 28 durchgeführten Rechnung zum Vergleich der P.V. untereinander noch die jeweils dabei erreichten Empfindlichkeitsgrenzen E_G auf.

e) Anwendung eines Differentialdiskriminators.

Gegenüber der Anordnung mit einem gewöhnlichen Diskriminator ist die Verwendung eines Differentialdiskriminators vorteilhaft. Abb. 7 zeigt die Meßergebnisse für den Schweizer P.V. Jetzt werden nur schmale Teilintervalle aus dem Signal und dem Dunkelimpulsspektrum ausgewählt. (Eine andere Kanalbreite wie angegeben kann besser sein). Weiterhin bringt die Antikoinzidenzschaltung beim Differential-

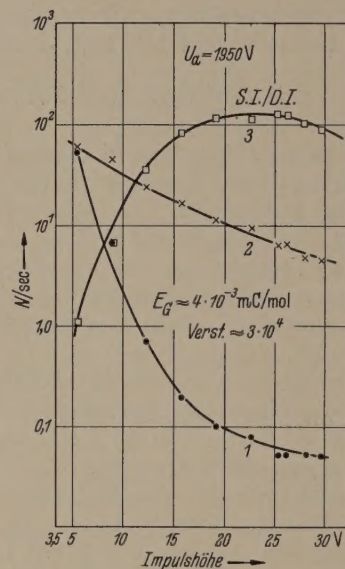


Abb. 7. Mit einem Differentialdiskriminator aufgenommene Impulshöhenverteilungen (Kanalbreite 1 Volt) vom Schweizer P. V. (CO_2 -Druck = 38 mm; Arbeitswiderstand des P.V. 30 K-Ohm). Kurve 1) Dunkelimpulse; 2) Signal; 3) SI/DI.

diskriminator noch den Vorteil, daß Störungen durch große Impulse der Umgebungsstrahlung ausgeschlossen sind. Jedenfalls kann man hoffen, daß die Kombination von Kühlung und Diff.-Diskriminator angewandt auf eine gute Röhre wie die 1 P 28 die Empfindlichkeitsgrenze weiter herabsetzen kann. (In gewissen Grenzen könnte man auch den Diff.-Diskriminator durch Differenzieren der Integralkurven eines einfachen Diskriminators ersetzen).

4. Schlußbemerkungen zu den Messungen an ^{14}C und Vergleich mit anderen Meßmethoden.

Während die obigen Untersuchungen im Gang waren, wurde auch im Ausland der Szintillationszähler zum Nachweis von ^{14}C benutzt [4, 5, 6, 7.]. Man arbeitet dabei mit festen, auch teilweise organischen ^{14}C -Verbindungen, die in flüssigen Szintillatoren aufgelöst oder falls unlöslich auf durchsichtigen Folien aufgebracht, eingetaucht werden. Eine dritte Möglichkeit ist die Herstellung einer möglichst durchsichtigen Paste aus ^{14}C -Verbindung und Szintillator. Als Szintillator verwendet man organische Lösungen wie z. B. Toluol und para-Terphenyl (4 gr. p-Terphenyl in einem Liter Toluol). Meistens arbeitet man mit einer Koinzidenzschaltung zur Unterdrückung der

Dunkelimpulszahlen des P.V. Die in einem durchsichtigen Trog, der sich unter einer Bleiabschirmung befindet, ausgelösten Lichtblitze werden von 2 P. V. registriert. Die erreichte Nachweisgrenze ist nicht größer als die in dieser Arbeit angegebene. Ein Nachteil der Methode ist der, daß der Szintillator sich verflüchtigt und beim Einbringen der ^{14}C -Verbindungen leicht optisch undurchlässig wird.

Die in dieser Arbeit benutzte Anordnung hat gegenüber der üblichen BaCO_3 -Methode den Vorteil, daß sich die Weiterverarbeitung des CO_2 zu BaCO_3 erübrigt. Die Dicke der BaCO_3 -Schichten ist durch die Selbstabsorption der emittierten β -Teilchen begrenzt und somit ist die untere Nachweisgrenze vorgegeben. Die registrierten Impulszahlen bleiben ab einer bestimmten Schichtdicke der Proben konstant. Die Aktivität wird mit einem Glockenzählrohr bestimmt. Die Empfindlichkeit hängt von der Dicke der benutzten Glimmerfolie ab. Man erreicht normalerweise Empfindlichkeiten von 10^{-2} mC/Mol CO_2 . Die Herstellung gleichmäßiger Schichten ist mit Schwierigkeiten verbunden, sodaß leicht Fehler entstehen können. Die BaCO_3 -Methode ist unempfindlicher als die Anordnung mit einem mit CO_2 gefüllten Zählrohr. Durch Verwendung von großen CO_2 -Drucken im Zählrohr [8, 9] (bis zu 3 Atm CO_2) kann die Nachweisgrenze herabgesetzt werden. Bei großen Drucken benötigt man aber hohe Zählrohrspannungen und entsprechend viel Substanz. Die Ergebnisse der CO_2 -Zählrohrmethode sind schwer reproduzierbar, besonders da die Reinigung des Zählrohres mit Schwierigkeiten verbunden ist. Bei der in dieser Arbeit durchgeführten ^{14}C -Nachweismethode benötigt man keine größeren CO_2 -Mengen, wie bei den anderen Verfahren. Im An-

thracenpulver verbleibt kein ^{14}C beim Zurückfrieren ins Vorratsgefäß. Viele mit ^{14}C versetzte biologische Präparate kann man verbrennen, zur Reinigung die entstehende Kohlensäure einfrieren und dann direkt die Aktivität bestimmen.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit werden Messungen besprochen, die an ^{14}C mit Hilfe des Szintillationszählers in verschiedenen Anordnungen durchgeführt wurden. Die Ergebnisse werden mit denen anderer Nachweismethoden verglichen. Es werden einige Photosekundärelektronenverstärker (P.V.) auf ihre Eignung für die angewandte Methode untersucht.

Mein besonderer Dank gilt meinem Lehrer Herrn Prof. Dr. W. HANLE für sein stets förderndes Interesse und seine wertvollen Ratschläge. Der deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Überlassung von Apparaten und der BASF für das benötigte ^{14}C .

Literatur. [1] LIBBY, W. F.: Radiocarbon Dating. The University of Chicago Press (1952). — [2] CALVIN, M., C. HEIDELBERGER, J. C. REID, B. M. TOLBERT u. P. F. YANKWICH: Isotopic carbon. John Wiley & Sons, Inc., New York (1949). — [3] ELMORE, W. C., and M. SANDS: Electronics, McGraw-Hill Book Comp. Inc. (1949). — [4] HANLE, W., K. HENGST und H. SCHNEIDER: Z. Naturforsch. **7b**, 633 (1952). — [5] TERENTIUK, F.: Nucleonics **12**, 61 (1954). — [6] HAYES, F. N., D. L. WILLIAMS and BETTY ROGERS: Phys. Rev. **92**, 512 (1953). — [7] KULP, J. L.: Nucleonics, **12**, 19 (1954). — [8] VRIES, H. de and G. W. BARENDSEN: Physica's Grav. **19**, 987 (1953). — [9] FERGUSSON, G. J.: Nucleonics **13**, 18 (1955).

HANS SCHNEIDER,
Physikalisches Institut der Justus
Liebig-Hochschule, Gießen.

Ein tragbares Szintillationsgerät für Anwendungen in der Geologie.

Von HANS SCHNEIDER.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 18. März 1955.)

1. Einführung.

Neben dem GEIGER-MÜLLER-Zählrohrgerät findet in neuerer Zeit auch der Szintillationszähler Anwendung in der Geologie und in anderen benachbarten Gebieten. Der Szintillationszähler zeichnet sich insbesondere durch große Empfindlichkeit gegenüber γ -Strahlen [1] aus.

Im Rahmen von Untersuchungen mit dem Szintillationszähler wurden tragbare Szintillationsgeräte (Szintillometer) für die Geologie entwickelt. Hier soll eine kurze Beschreibung dieser Geräte gegeben werden.

2. Beschreibung des tragbaren Szintillometers.

In Abb. 1 ist die endgültige Form der Ausführung wiedergegeben. Sie besteht aus einem P.V.¹-Suchkopf und einem Kasten, die miteinander durch einen Zuführungsschlauch verbunden sind. Im pistolenförmigen P.V.-Kopf ist der zur Registrierung der γ -Strahlung verwendete NaJ/Tl-Kristall (Durchmesser 30 mm, Dicke 15–20 mm) in Siliconöl SC 200 einge-

bettet und in einem dichten Behälter eingeschlossen, da NaJ/Tl stark hygroskopisch ist. Zur Erreichung einer guten optischen Anordnung ist das Austrittsfenster mit Siliconfett an den P.V. angepaßt. NaJ/Tl-Kristalle wählt man wegen ihrer besonders guten Absorption für γ -Strahlen. (Die NaJ/Tl-Kristalle wurden gefaßt von K. KORTH, Kiel, geliefert.) Anthracen- und andere organische Kristalle eignen sich bei der vorliegenden Meßanordnung nicht so gut. Große Kristalle benötigt man zur guten Absorption der γ -Strahlen.

Abb. 2 gibt den Innenaufbau des P.V.-Kopfes wieder. Als Sekundärelektronenverstärker wurde die deutsche Röhre FS 9—A [2] verwendet und zur magnetischen Abschirmung der Röhre, insbesondere gegen das Erdfeld, um diese ein μ -Blechzylinder gelegt. Die Spannungsteilerwiderstände zum Abgreifen der Spannungen für die einzelnen Stufen des P.V. (letzte Stufen mit Kondensatoren überbrückt, um die Stufenspannungen bei größeren P.V.-Strömen konstant zu halten) sind rund um die Röhre angeordnet. Das beleuchtbare Instrument, für die Gleichstrommessung in Impulse pro Sekunde geeicht, dient auch zur Kon-

¹ P.V. = Photosekundärelektronenverstärker.

trolle der Spannungen aller benutzten Batterien. Das Meßinstrument befindet sich bei einem älteren Probergerät im Kasten und die Spannungsteilerwiderstände in Richtung der Achse rund um die Sockelanschlüsse des P. V. Der gesamte P. V.-Kopf ist wasserdicht ausgeführt.

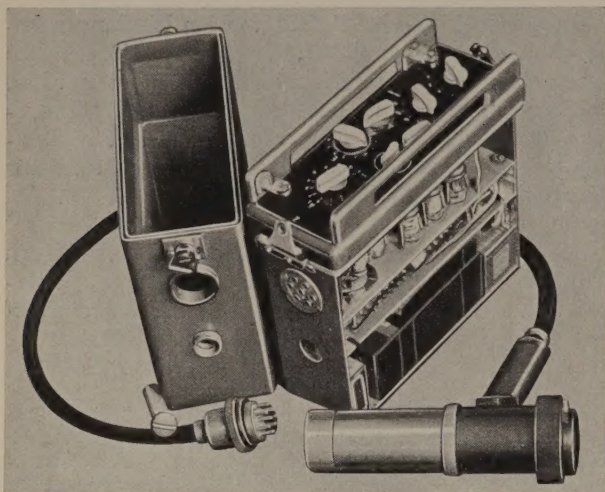


Abb. 1. Tragbares Szintillometer.

Abb. 3 zeigt die Schaltung des gesamten Gerätes. Von der Anode (A) des P. V. wird durch ein kapazitätsarmes HF-Kabel (HK) der Szintillationsimpuls an den Kasten weitergeleitet. Im Kasten ist der Arbeitswiderstand R des P. V., hier als Potentiometer zur besten einmaligen Einstellung der Verstärkung gestaltet. In dem ebenfalls wasserdichten Zuführungsschlauch befinden sich noch die Leitungen für die

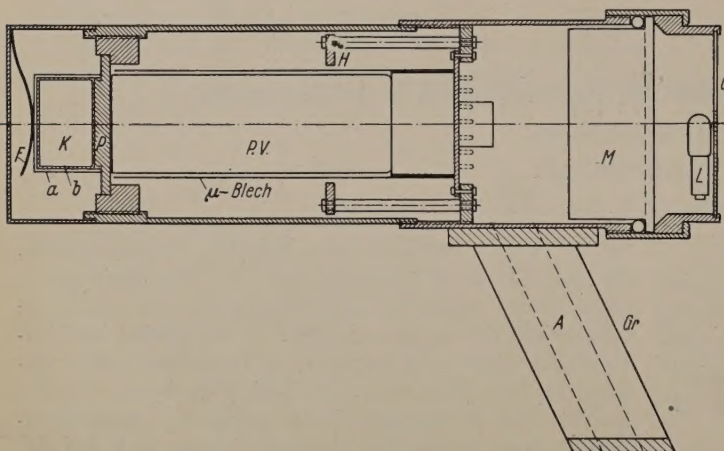


Abb. 2. Innenaufbau des P.V.-Kopfes. A Durchführung für die Anschlußkabel; F Feder zum Halten des Kristalls; G Glasfenster; Gr Griff; H Halterung für die Spannungsteilerwiderstände; K NaJ/Tl-Einkristall von K. KORTH (a Aluminiumhülle; b dünne Öl- oder Fetthaut; neuere Kristalle mit MgO_2 -Reflektor); L Lampe zur Beleuchtung des Meßinstrumentes; M Meßinstrument; P Lichtleiter aus Plexiglas (neuerdings Kristallabdichtung mit Glasfenster).

Hochspannung des P. V. (max. 1150 Volt), für das Meßinstrument, für die Beleuchtung und für die Erdung. In dem Kasten sind die Batterien, die Bedienungsknöpfe und die sonstige elektrische Meßapparatur [2] untergebracht. Er enthält in der neueren Ausführung einen Breitbandverstärker (obere Frequenzgrenze 100 KHz, untere Frequenzgrenze 400 Hz; max. Verstärkung 1000-fach; mit Hilfe von R veränderlich einstellbar), dann eine Diskriminatorstufe (Impulshöhenwähler), die als Univibrator (Kippstufe mit einer

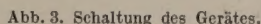
stabilen Gleichgewichtslage) geschaltet ist, da die verwendeten Röhren der Batterieserie direkt geheizt sind und nach diesem wieder einen Univibrator, eine Endstufe für die mittlere Gleichstrommessung. Eine Zwischenröhre sorgt für die Entkopplung dieser beiden letzten Stufen.

Da die von einem NaJ/Tl-Kristall ausgesandten Lichtblitze der einfallenden Energie proportional sind kann man mit Hilfe des Diskriminators γ -Strahlungen mit verschiedenen Energien unterscheiden. Bei einer bestimmten Vorspannungseinstellung am Diskriminator (Potentiometer R_D im Schaltbild) bringen Impulse, die diese Vorspannung übersteigen, den Univibrator jeweils einmal zum Kippen. Es werden also Impulse ab einer bestimmten Höhe registriert. Die veränderliche Vorspannung für den Diskriminator wird durch Spannungsabfall an der gemeinsamen negativen Anodenspannungszuführung erzeugt. Der erste Univibrator benutzt bei einer älteren Ausführung zum Kippen bei einer Röhre das Schirmgitter. Die Anode dient zur Ankopplung an den zweiten.

Der mittlere Gleichstrom wird wie üblich durch Integration mit Hilfe eines Elektrolytkondensators C erzeugt. Durch Umschaltung (S_4) des Kondensators an verschiedene, zu ihm parallele Widerstände (R_s und Innenwiderstand des Meßinstrumentes) kann die Dämpfung geändert werden. (Der gesamte Widerstand im Anodenkreis bleibt dabei erhalten). Mit Hilfe einer kleinen Batterie B_K von 1,5 Volt und einem veränderlichen Widerstand R_K mit Drehausschalter (S_5) kann ein evtl. schon vorhandener Ausschlag am Meßinstrument M kompensiert werden. Dies ist besonders wichtig, wenn man den Störpegel reduzieren und strukturelle Feinheiten von einzelnen Geländeabschnitten erhalten will, da sonst naheliegende, stark strahlende Schichten alles überdecken würden.

Die Verstärkungsregelung ist bei einer einfacheren Ausführung von außen zugänglich und nicht einmalig fest eingestellt. Dafür fällt der erste Univibrator fort. Durch Veränderung der Verstärkung kann mit Hilfe des stets festen Ansprechpegels des zweiten verbleibenden Univibrators (Gleichstromendstufe) auch diskriminiert werden. Da aber, zur Erreichung einer größeren Auflösung der einzelnen Meßbereiche, seine Kippzeiten umgeschaltet werden, erfordert dies eine Nachstellung der Gittervorspannung des Univibrators, um bei jedem Meßbereich denselben Ansprechpegel zu haben.

Der Arbeitswiderstand R des P. V. wurde in seiner Größe verändert (25 — 200 KOhm), und so gewählt, daß die Impulse nicht merklich an Amplitude abnehmen und die gewünschte Auflösung, d. h. gute zeitliche Trennung zweier aufeinander folgender Impulse, erhalten bleibt. Dies ist bei NaJ/Tl mit seiner kurzen Abklingzeit gut zu erreichen. Die RC -Zeitkonstante (R = Arbeitswiderstand, C = Außenkapazität am P. V.) an der Anode des P. V. (Impulsdauer) darf nicht zu lang sein, um die Auflösung nicht zu beschränken. Andererseits zeigt die Theorie, daß sie nicht zu klein gewählt werden darf; denn wenn sie in die Größenordnung der Abklingzeit des verwendeten Leuchtstoffes kommt, nehmen



Der gesamte Kasten war ebenfalls wie die übrigen Teile wasserdicht gebaut und enthielt noch eine auswechselbare Silicagelpatrone.

3. Untersuchungen mit diesen Geräten.

Von Geologen und Mineralogen wurden Messungen mit den Geräten durchgeführt. Herr Prof. Dr. F. KIRCHHEIMER, Präsident des Geologischen Landesamtes in Baden-Württemberg, führte Messungen im Schwarzwald durch und konnte eine große Empfindlichkeit der gebauten Szintillometer feststellen, die um einen Faktor 4 größer war, als die von ähnlichen kanadischen (Halb-Szintillometer) Instrumenten. Er konnte dadurch sehr schwache radioaktive Uranlagerstätten ausfindig machen. Ebenso wurde das ältere Gerät von Herrn Dr. NIELSEN (Universität Hamburg) im Harz eingesetzt. Er konnte die Feinheiten des Wechsels von kalium- und natriumreichen Schichten feststellen, was mit großflächigen Zählrohren nicht möglich ist.

4. Schlußbemerkung.

Das Szintillometer ist auf gleiche empfindliche Auffangfläche bezogen, zehnmal so empfindlich wie Geräte mit GEIGER-MÜLLER-Zählrohren. Bei letzteren besteht auch keine Möglichkeit, Strahlungen verschiedener Energie zu unterscheiden, d. h. zur Diskrimination, da alle Zählrohrimpulse gleich groß sind. Bei Vergrößerungen der Fläche des Zählrohres steigt proportional dazu der Störpegel. Beim vorliegenden

Szintillometer stört das thermische Rauschen des P. V. nicht, es könnte auch leicht wegdiskriminiert werden. Durch passende Wahl der Kristalldicke kann das Szintillometer auch noch für harte Strahlung unempfindlich gemacht werden. Die Dicke braucht nur so klein gewählt zu werden, daß die harte Strahlung (z. B. Höhenstrahlung) nicht mehr genügend absorbiert wird.

Zusammenfassung.

Für die Uransuche und für andere geologische Untersuchungen wurden tragbare Szintillationszähler (Szintillometer) entwickelt. Messungen wurden von Geologen und Mineralogen im Schwarzwald und Harz durchgeführt.

Für seine wertvollen Ratschläge und sein ständiges Interesse für die vorliegende Arbeit möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. HANLE besonders danken. Weiterhin danke ich der deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung.

Literatur. [1] HANLE, W.: Naturwiss. 38, 176 (1951). — [2] SCHNEIDER, H.: Z. angew. Phys. 7, 409 (1955).

HANS SCHNEIDER,
Physikalisches Institut der Justus Liebig-
Hochschule Gießen.

Ein Massenspektrometer hoher Genauigkeit für Blei-Isotope.

VON H. FR. EHRENBURG, J. GEISS UND R. TAUBERT.

Mit 7 Textabbildungen.

(Eingegangen am 9. März 1955.)

Einleitung.

Der ursprüngliche Zweck der Massenspektrometrie, die in der Natur vorkommenden Isotope der chemischen Elemente festzustellen und ihre relativen Häufigkeiten zu bestimmen, wurde im Laufe der Entwicklung, mit der dies Ziel erreicht wurde, immer mehr verdrängt durch die vielen neuen Anwendungsgebiete, die — z. T. auch in andern Wissenschaften und in der Technik — inzwischen erschlossen wurden. Dabei entwickelte sich das Massenspektrometer selbst immer mehr von einer physikalischen Laborapparatur zum industriell gefertigten technischen Meßgerät für Spezialaufgaben. Seine Anwendung zur Isotopenanalyse ist heute nur noch in den wenigen Fällen von Interesse, in denen künstliche oder natürliche Veränderungen in der Isotopenzusammensetzung eines Elementes untersucht werden sollen.

Solche Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung existieren in der Natur bei den Vorkommen des Elementes Blei (Isotope 204, 206, 207 und 208) und sind dadurch bedingt, daß die Endprodukte der radioaktiven Elemente Uran und Thorium die Blei-Isotope 206, 207 und 208 sind und daß diese mit größerem oder geringerem Anteil in den Blei-Erzen der verschiedenen Vorkommen auftreten. Die Isotopenzusammensetzung eines Blei-Erzes steht in engem Zusammenhang mit geologischen Daten und aus den gemessenen Häufigkeiten lassen sich Rückschlüsse auf das Alter und die Entwicklungsgeschichte des Erzes ziehen.

Ferner sind Isotopen-Analysen des Bleis erforderlich zu exakten Altersbestimmungen von Uranlager-

stätten, und zwar einmal, um bei der chemischen Methode den oft als „Verunreinigung“ im Uranmineral enthaltenen Anteil nicht radiogenen Bleis zu eliminieren, und zweitens, um eine von der chemischen Methode unabhängige Altersberechnung nach der sog. AcD/RaG -Methode zu ermöglichen.

In allen Fällen wird eine verhältnismäßig große Genauigkeit der Messungen verlangt, um eine sinnvolle Auswertung zu gestatten, denn die natürlichen Unterschiede sind in den meisten Fällen gering. Ungünstigerweise liegen zudem die Verhältnisse so, daß bereits geringe Differenzen in den Isotopenhäufigkeiten große Altersunterschiede ergeben und daß gerade das seltenste Isotop 204 mit großen Faktoren (15–30fach) in die Rechnung eingeht. Wünschenswert für die Messungen ist eine Fehlergrenze von $\pm 1^0_{/00}$ in den Häufigkeitsverhältnissen und eine Nachweisgrenze von einigen 10^{-5} .

Diese Forderungen sind bei den hohen Massenzahlen des Bleis nicht leicht zu erreichen und verlangen eine sorgfältige Beachtung und Beseitigung aller Fehlermöglichkeiten. Im folgenden wird über die Erfahrungen und Ergebnisse berichtet, die seit einer Reihe von Jahren beim Bau und Betrieb mehrerer Massenspektrometer für diese speziellen Zwecke gemacht wurden.

Grundsätzliches zur Konstruktion.

Es wird ein einfach richtungsfokussierendes Massenspektrometer benutzt, in dessen Magnetfeld die Ionen monoenergetisch eingeschossen und auf einem Krümmungsradius $a_0 = 20$ cm um einen Winkel $\Phi = 60^\circ$ abgelenkt werden. Magnet und Ablenkammer wurden

der Konstruktion von PAUL [6] übernommen und dort angegebenen geometrischen Daten beibehalten. Der Eintrittsspalt und Auffängerspalt haben gleichen Abstand von den Feldgrenzen und werden so im Verhältnis 1:1 aufeinander abgebildet. Der Abstand zweier benachbarter Massenlinien (M und $M + \Delta M$) der Ebene des Auffängerspalt — die Massendispersion — beträgt $\Delta z = a_0 \cdot \Delta M / M$, im vorliegenden Fall für die Blei-Isotope also etwa 0,9 mm.

Voraussetzung für einwandfreie Messungen ist nun, daß die Linienbreite wesentlich geringer als dieser Linienabstand ist, oder mit andern Worten, daß das Auflösungsvermögen des Apparates genügend groß ist, um bei der Messung des Stromes einer Massenzahl den störenden Beitrag der Nachbarmasse weit unter der zulässigen Fehlergrenze zu halten.

Als Maßzahl für das Auflösungsvermögen den Quotienten Massenzahl durch Halbwertsbreite der Linie zu nehmen, wie öfter geschieht, ist sehr unzweckmäßig und kann eine Qualität des Apparates vortäuschen, die gar nicht vorhanden ist. Denn während es verhältnismäßig leicht gelingt, die Halbwertsbreite klein genug zu machen, ist hier ja die Hauptforderung, daß sich die „Linien/lügel“ möglichst wenig zu den Nachbarmassen hin erücken. Infolgedessen definieren wir das Auflösungsvermögen allgemeiner durch eine Zahl A mit dem Index p , so daß $A_p = M / \Delta M_p$ ist, damit ist M die Massenzahl, bei der eine Messung erfolgt und ΔM_p derjenige Abstand von der Linienmitte — in Masseneinheiten gemessen —, bei dem noch der Bruchteil p des Stromes in der Linienmitte vorhanden ist. $A_{10/99} = 210$ bedeutet dann z. B. daß man ein Häufigkeitsverhältnis 1:10 benachbarter Pb-Isotope nur mit 1% Genauigkeit bestimmt, sofern man keine Korrektur für diesen Effekt einführt.

Das Auflösungsvermögen der Apparatur hängt wesentlich ab 1. von der Breite der Spalte, die aufeinander zur Abbildung gelangen, 2. von der Energiehomogenität des eingeschossenen Ionenstrahls, 3. von den Abbildungseigenschaften des Magnetfeldes und 4. von störenden Einflüssen auf den Strahlverlauf, wie z. B. Streuung an Restgas.

Die Breite des Eintrittsspalt wurde zu 0,1 mm, die des Auffängerspalt zu 0,1—0,2 mm gewählt, sie sind damit genügend klein gegenüber dem Linienabstand. Wie den Einflüssen von 2., 3. und 4. auf das Auflösungsvermögen am besten begegnet wird, wird im einzelnen bei den Beschreibungen der Ionenquelle, des Magneten und der Vakuumanlage besprochen.

Neben dem hohen Auflösungsvermögen werden zur Durchführung von genauen Messungen noch eine Reihe weiterer Forderungen gestellt, wie Konstanz aller Betriebsdaten auf etwa 10^{-4} , ausreichende Genauigkeit der Strommessung über einen großen Bereich (10^{-10} bis 10^{-15} Amp.), Freiheit von Störeinflüssen, wie z. B. Untergrund fremder Ionen auf den zu messenden Massenzahlen, Beeinflussung der Strommessung durch Sekundärelektronen oder eine Vordispersion des Ionenbündels in der Ionenquelle und nicht zuletzt auch eine schnelle Betriebsbereitschaft und raschen Probenwechselsatz bei Routinemessungen.

Unter den beiden Möglichkeiten, entweder feste oder gasförmige Proben zu verwenden, haben wir uns für erstere entschieden. Die Probe wird als PbS in einem kleinen Tiegel gefüllt und aus einem elektrisch

geheizten Ofen in der Ionenquelle verdampft. Dem an sich bestechenden Vorteil gasförmiger Proben, sie ohne Öffnen der Apparatur auswechseln zu können, steht der große Nachteil entgegen, daß es von Blei nur wenige gasförmige (organische) Verbindungen gibt, die zudem kompliziert herzustellen, unangenehm zu handhaben und nicht sehr beständig sind, und vor allem, daß diese durch Elektronenstoß in verschiedene Ionen zerfallen, die sich um ein oder zwei H-Atome unterscheiden, was bei der Zuordnung der Massenzahlen zu den Pb-Isotopen weitere Komplikationen und möglicherweise Ungenauigkeiten bringt. (Eine empirische Eichung des Zersetzungsspektrums wird durch seine Temperaturabhängigkeit erschwert.) Hingegen hat die Verwendung von PbS den großen Vorteil, daß eine chemische Aufarbeitung — da die meisten Proben als Bleiglantz vorliegen — überhaupt entfällt, wodurch auch weiter noch ein langsames Austrocknen

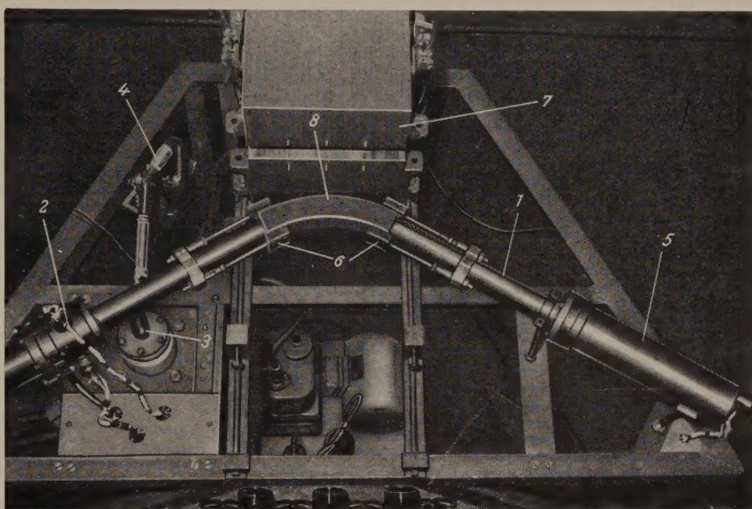


Abb. 1. Ansicht des Spektrometer-Gestells von oben.

1 Spektrometerrohr; 2 Zwischenstück mit Strom- und Spannungszuführungen (s. auch Abb. 3); 3 Pumpstutzen; 4 Penningmanometer; 5 Elektrometerröhre, mit Hyperm abgeschirmt, in einem evakuierbaren Messinggehäuse. Stattdessen wurde später ein Schwingkondensatorverstärker benutzt; 6 Justierbare Korrekturpolschuhe; 7 Magnet, in zurückgerollter Stellung zum Ausheizen des Rohres; 8 Ins Spektrometerrohr eingeschweißte Ablenkpolschuhe aus Hyperm.

und Entgasen der Proben in der Ionenquelle, wie es bei Versuchen mit den Halogensalzen des Pb notwendig war, unnötig ist. Die benötigte Menge PbS liegt zwischen 2 und 20 mg. Aus dem PbS werden Pb^+ - und PbS^+ -Ionen in größenordnungsmäßig gleichen Intensitäten gebildet, bei beiden wird das Spektrum gemessen und so eine gute gegenseitige Kontrolle der Messungen gewährleistet.

Vakuumanlage.

Das eigentliche Spektrometer (Magnet, Ablenkrohr, Pumpen usw.) ist getrennt von der Spannungsversorgung und Bedienungsanlage auf einem trapezförmigen Tischgestell aus Winkelleisen so montiert, daß alle Konstruktionsteile, insbesondere die Ionenquelle, bequem zugänglich sind. Die Einzelheiten des Aufbaus sind aus Abb. 1 zu ersehen.

Um sicher zu sein, daß kein Quecksilber (Hg^{204}) die Bleispektren verfälschen kann, wird eine Öldiffusionspumpe (Leybold Q35 bzw. OT100) verwendet. Zwischen ihr und dem Spektrometerrohr befindet sich eine Kühlfalle für flüssige Luft mit großer Kühlfläche und geringem Strömungswiderstand. Durch Vorver-

suche wurde sichergestellt, daß das verwendete Pumpenöl (Leybold Hochvakuumöl F) auch bei hochgeheiztem Verdampfungsofen in der Ionenquelle keinen meßbaren Untergrund auf den durch die Blei-Isotope belegten Massen ergibt. Um das erforderliche Vorvakuum für die Öldiffusionspumpe aufrechtzuerhalten, wird eine kleine Hg-Diffusionspumpe (Hg3) benutzt; eine zwischen beiden Pumpen befindliche, mit flüssiger Luft gekühlte Ausfrierflasche verhindert das Eindringen von Quecksilber in die Ölpumpe.

Das Spektrometer ist bis zur Kühlfalle ausheizbar. Zum Ausheizen wird der Magnet zurückgerollt; gleichzeitig schiebt sich ein fest mit dem Magneten verbundener Gasreihenbrenner unter das Rohr; über Zwischenstück und Ionenquelle wird ein elektrischer Ofen geschoben. Die Spannungs- und Stromzuführungen sind so verlegt, daß sie dabei nicht gelöst werden brauchen, sie können daher zur Vermeidung von Kontaktschwierigkeiten überall verschweißt bzw. verlötet werden.

Die Flansche werden mit Ag- (0,1 mm), Al- (0,1 mm), Cu- (0,3 mm) oder Pb- (0,5 mm) Folien gedichtet, die alle eine Ausheiztemperatur des Rohres bis mindestens 300°C gestatten. Ursprünglich war die Verwendung von Silicon-Gummi als Dichtungsmaterial (ausheizbar bis etwa 200°) geplant; bei Vorversuchen zeigten sich aber schon bei 80° Zersetzungsprodukte des Silicon-Gummis im Massenspektrum. Da die Masse 207 dabei besonders stark belegt ist, kommt eine Verwendung bei Blei-Analysen nicht in Frage. Die von andern Autoren verwendeten Teflon-Dichtungen wurden nicht auf ihre Brauchbarkeit untersucht.

Zur Messung des Vakuums reicht ein einfaches Penning-Manometer aus, das zwischen Kühlfalle und Spektrometerrohr seitlich an einer Anglasung angeschlossen ist, und zwar in einer Ausführung mit „langem“ Anodenzylinder, in dem die Entladung bis zu 10^{-6} Torr herab aufrecht erhalten bleibt. Als Material für die Elektroden des Manometers wurde Remanit benutzt.

Als Anzeigeinstrument für den Entladungsstrom dient ein μ A-Meter (30 μ A), das mit einem einzelligen Selengleichrichter geschuntet ist. Die Selenzelle zeigt in Flußrichtung im Bereich bis zu etwa 1 Volt eine Strom-Spannungsabhängigkeit wie ein mit dem Strom abnehmender Widerstand, der als Shunt eines Amperemeters diesem eine annähernd logarithmische Abhängigkeit des Ausschlags vom Strom verleiht. Durch passende Wahl des Instrumentenwiderstands (bzw. eines zusätzlichen Vorwiderstands) ist es möglich, am Anfang der Skala bei niedrigen Drucken fast die volle Empfindlichkeit des Instrumentes auszunutzen, die dann mit steigendem Strom soweit abnimmt, daß dem Vollausschlag ein Strom von etwa 1 mA entspricht. So ist es möglich, ohne Meßbereichumschaltung den Druckbereich von weniger als 1×10^{-6} bis ca. 10^{-3} Torr auf dem Instrument zu messen.

Neben dieser visuellen Anzeige hat sich eine gleichzeitige akustische Messung des Manometerstromes mittels einer Kipperschwingung sehr bewährt. Der Strom lädt einen Kondensator (0,2 μ F) auf, bis dieser die Zündspannung einer über einen Lautsprecher parallel geschalteten Glimmlampe erreicht. Die Impulsfolge des Knackens im Lautsprecher beim Zünden der Glimmlampe ist ein empfindliches Maß für den Strom im Penning-Manometer; man nimmt noch Änderungen wahr, die am Meßinstrument kaum zu erkennen sind. Der Vorteil dieser Anlage besteht darin, daß man z. B. während des Hochheizens der Ionenquelle oder bei der Suche nach Undichtigkeiten das Vakuum ständig überwacht, ohne auf das Instrument blicken zu müssen.

Nach genügendem Ausheizen der Apparatur wird ein Restgasdruck von weniger als 10^{-6} Torr erreicht. Dies ist besonders wichtig im Hinblick auf ein hohes

Auflösungsvermögen bzw. geringe Restintensität zwischen zwei benachbarten Linien. Wie früher gezeigt ([3], Abb. 5) wirkt sich die „Druckverbreiterung“ der Intensitätsverteilung hauptsächlich in den Linienflügeln aus, dort, wo die Intensität nur noch einige % bis 1% der Maximalintensität beträgt, während die Linienmitte bei nicht zu hohem Druck unverändert bleibt; auch bei weniger als 10^{-6} Torr bringt jede Verbesserung des Vakuums noch eine merkliche Verringerung der 100% -Wertsbreite und damit eine Verbesserung des Auflösungsvermögens. Im praktischen Betrieb wurden — mit den oben gegebenen Definitionen von A — folgende Werte für das Auflösungsvermögen erreicht:

$$A_{0,02\%} = 420; A_{1\%} = 800; A_{10\%} = 1200; A_{100\%} = 2000 \\ A_{50\%} = 3000.$$

Magnet.

Der Magnet besteht aus Transformatoren-Weichen; als Polschuhe sind zwei Hyperm-Platten in das Ablenkrohr, das aus unmagnetischem V2A-Stahl besteht, eingeschweißt [6]. Auf diese Weise kann der gesamte Raum zwischen den Polschuhen (Abstand 1 cm) vom Ionenstrahl ausgeleuchtet werden. Die Polschuhe haben eine Breite von nur 4 cm, was zusammen mit den unvermeidlichen Streufeldern an der vorderen und hinteren Begrenzung des Magneten zu merklichen Abweichungen von den Abbildungseigenschaften des idealen HERZOGSchen Sektorfeldes führt. In einer vorausgegangenen Arbeit war festgestellt worden, daß das Bild des Eintrittsspalt es etwa 5 cm hinter dem theoretischen Bildpunkt liegt, abgesehen von der durch die Streufelder bedingten Unschärfe der Abbildung. Mit Hilfe von acht quaderförmigen Eisenstücken, die seitlich an den Enden der Polschuhe verschiebbar angebracht sind [2], [3], [7], gelingt es den Eintrittsspalt auf eine vorgegebene Austrittspalzebene abzubilden und das Bild für die einwandfreie Trennung von Ionen mit Molekulargewichten von 200—300 genügend scharf zu machen, wobei die Öffnungsfehler der magnetischen Linse gleichzeitig sehr klein gemacht werden kann.

Da der zur Verfügung stehende Magnettyp niedrigen Wicklungswiderstand (4 Ohm) besitzt, erfolgt die Stromversorgung aus Bleiakkumulatoren, und zwar aus einer (in fast allen Instituten vorhandenen) Batterie sehr großer Kapazität mit 100 Volt zusammen mit einer weiteren, als Puffer dienenden kleineren Batterie von ca. 40 Ah (umschaltbar auf 24 und 48 Volt). Die Schaltung des gesamten Magnetstromkreises zeigt Abb. 2. Dabei müssen alle Schalter und Sicherungen wegen des niedrigen Magnetwiderstandes besonders gut in ihrer Kontaktgabe sein. Schalttafelmesserschalter haben sich am besten bewährt, Pake-Drehschalter gar nicht. Schmelzsicherungen werden eingelötet, magnetische Sicherungsautomaten erwiesen sich wegen ihres ungenügenden Kontaktdruckes als ungeeignet.

Der Magnet zeigt in den benutzten Bereichen 5000 Volt Beschleunigungsspannung und 20 cm Radius entspricht bei Masse 200 einer Feldstärke von 7000 Gauß und damit 6 A Magnetstrom — keine Hysterese, Hysterese-Erscheinungen sind weniger wegen der Komplikationen bei der Masseneinstellung unerwünscht, als wegen der Felddeformationen, die au

Mit der Massenänderungsanzeige (17 und 22 in Abb. 2) wird die Stabilität des Magnetromes gemessen. Nach anfänglichem Wandern durch die Erwärmung der Wicklung (etwa 1 min) bleibt der Strom stabil. Für die kurzzeitigen Schwankungen, die ja beim Messen besonders stark stören, wurde etwa $I/I = 5 \cdot 10^{-6}$ erreicht. Hierbei werden mit den Instrumenten 17 und 22 neben den Schwankungen, die durch den eigentlichen Magnetregelkreis bedingt sind, auch Schwankungen, die außerhalb dieses Kreises, z. B. durch die Batterien oder die Halter hervorgerufen werden, faßt, da durch die Induktivität des Magneten der Abgleich der Brücke für kurzzeitige Änderungen gestört wird.

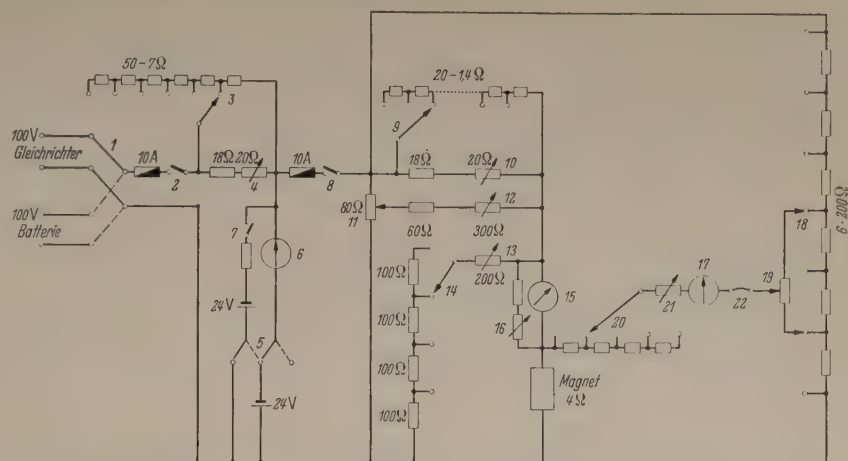


Abb. 2. Magnetstromregulierung und Massenanzeige. Der Magnetstrom kann mit den Schaltern 5 und 9 und dem Potentiometer 10 so geregelt werden, daß bei 5000 Volt Beschleunigungsspannung Ionen mit Massenzahlen zwischen 8 und 450 gemessen werden können. (Für kleinere Massenzahlen muß die Spannung der Batterie herabgesetzt werden.) Mit dem Schalter 3 und dem Potentiometer 4 wird der durch die Pufferbatterien (2-24 Volt) fließende Strom (6) auf Null geregelt.

2 Walschalter für Gleichrichter oder Batterie. (Während der Messung wird ausschließlich die Batterie benutzt); 3 Schalter für Ladestrom der Pufferbatterien; 3 24-Stufenregler für Ladestrom; 4 Feinregelung für 3; 5 Umschalter für Spannung der Pufferbatterie von 23 V auf 48 V; 6 Nullinstrument für Ladestrom (6 A); 7 Empfindlichkeitsänderung für 6 (6 A/800 mA); 8 Umschalter für Magnetstrom; 9 30-Stufen-schalter für Magnetstrom zur Einstellung der Messung; 10 Feinregelung für 9; 11 Grobregelung des Magnetstroms bei der Messung; 12 Bereichseinstellung für 11; 13 Feinregelung des Magnetstroms bei der Messung; 14 Bereichseinstellung für 13; 15 Massenanzeige, Massenzahl 0–250. Um eine lineare Massenskala zu erhalten, wird ein Drehschaltinstrument mit Thermoformer benutzt; 16 Eichpotentiometer für 15; 17 Nullinstrument dient zur Kontrolle der Stabilität des Magnetstromes, zur Ausmessung der Linienform und zum leichteren Auffinden der verschiedenen Massenzahlen, besonders bei kleinen Intensitäten (z. B. zum Suchen von Hg 202); 18 und 19 Brückenabgleich zu 17; 20 und 21 Empfindlichkeits-einstellung für 17. Maximale Ablesempfindlichkeit: 1/20 Masseneinheit bei Massenzahl 200; 22 Die Buchsen sind im allgemeinen mit einem Kurzschlußstecker verbunden. Zur besonders empfindlichen Stabilitätsprüfung kann hier ein Galvanometer eingeschaltet werden, wobei noch Schwankungen des Magnetstromes von 10^{-6} ablesbar sind.

Berichtigung zur Abb. 2: Instrument 6 und danebenliegender Widerstand sind an ihren unteren Klemmen zu verbinden.

Ionenquelle.

Maßgebend bei der Konstruktion der Ionenquelle ist die Forderung, daß alle wichtigen Teile, insbesondere der Verdampfungssofen, leicht zugänglich sein sollen. Es wurde daher ein Aufbau gewählt, bei dem die Ionenquelle nicht direkt auf das Spektrometerrohr, sondern auf ein gesondertes Zwischenstück montiert wird, ähnlich der Konstruktion von BECKER, DÖRNENBERG und WALCHER [1]. Das Zwischenstück — wie in Abb. 3. — trägt, auf den Umfang verteilt, drei Vacon-Rohre (3) von 20 mm Durchmesser, auf die Hartglas-Quetschfüße mit je 5 Durchführungen angelast sind. Die Vacon-Rohre wurden nach fertiggestellter Anglasung in das Zwischenstück eingelötet; zum Lot haben sich sowohl ein Blei-Silberlot (Degussa 900) als auch ein bleifreies Cadmium-Zink-Silberlot (Degussa 999) bewährt. Die Löttemperatur des ersten beträgt 310°C, die des zweiten 380°C. Auf das Zwischenstück ist zunächst der Spaltträger (6) aufgesetzt, der von der Ionenquelle getrennt wurde, damit beim evtl. notwendigen Reinigen der Ionenquelle der Spaltjustierung erhalten bleibt. Der eigentliche Spalt sitzt auf einem beweglichen Schlitten (7), wodurch auch bei montierter Ionenquelle eine Änderung der Spaltweite möglich ist. Auf den Spaltträger wird die Montageplatte (8) aufgesetzt, in die vier 2 mm-Montagestäbe eingeschraubt sind, auf die die Einzelteile der Ionenquelle der Reihe nach aufgesteckt werden. Als Isolierung der Montagestäbe dienen die Elektroden dienen Quarzröhrchen von 2 mm Wandstärke. Entsprechende Röhrchen aus Glas vom Ergan waren bei 5 kV nicht mehr durchschlagst. Die Abstände zwischen den einzelnen Elektroden werden durch plangeschliffene Quarzringe einge-

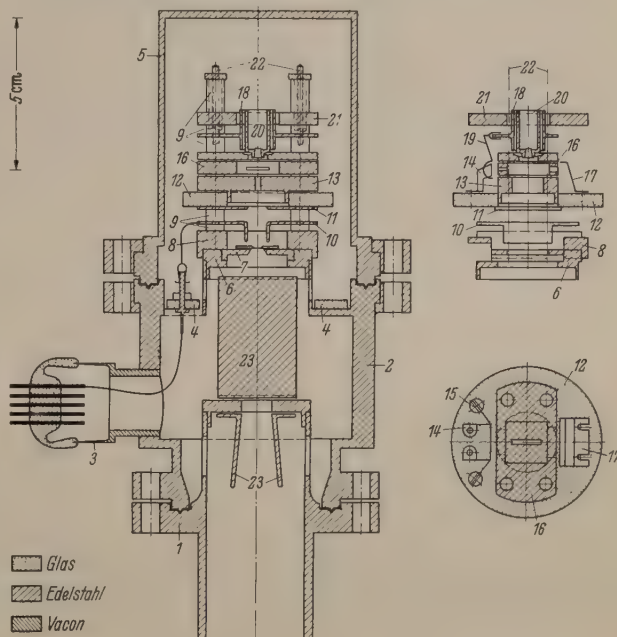


Abb. 3. Aufbau der Ionenquelle.

Abb. 8. Aufbau des Ionenquarzespektrometers. 1 Flansch des Spektrometerrohres; 2 Zwischenstück aus Resistinbronze; 3 Vacon-Rohr mit Angulasig, Quarz, Aufsatz und Durchführungen; 4 Verteiler für die Zuführungen (Glass); 5 Abschlußkappe; 6 Spaltträger; 7 Spaltschlitzen mit Spaltbacken (Glass); 8 Montageplatte für die Änderung der Spalteinstellung (Eisenblech); 9 Abstandsstücke aus Quarz; 10 Linsen Kondensator, um den Strahl optimal auf den Spalt zu lenken; 11 Ionenlinse; 12 Abstandsstück, 5 mm, aus Glas, trägt die Kathodenhalter, die Kathodenspanner und den Elektronenauffänger; 13 Ziehplatte mit Ziehkanal; 14 Kathodenspanner. Als Kathode dient 0,1 mm Wolframdraht, der in den Kathodenhaltern festgeklemmt wird. Die Justierung wird durch die feine Riffelung auf der Vorderkante der Spanner ermöglicht; 15 Kathodenhalter; 16 Ionisationskästchen; 17 Elektronenauffänger; 18 Strahlungsreflektor für den Ofen. Darauf aufgesteckt: 19 Elektronenreflektor; 20 Ofen mit Probenbehälter (nur schematisch eingezeichnet). Im Innern des zylindrischen Ofens befindet sich — durch ein Quarzrohrchen isoliert — die Heizwendel (0,2 mm Wolfram). Der Tiegel mit der zu verdampfenden Substanz wird in die vordere Öffnung des Ofens eingesetzt; 21 Abschlußplatte, dient gleichzeitig zur Befestigung des Ofens. 22 Montagestäbe; 23 Kreuzkondensator zur Richtungskorrektur des Ionenstrahls.

kende Blende (—30 Volt) angeordnet; sie soll verhindern, daß bei der Messung die von benachbarten starken Linien des Spektrums an den Rohrwandungen ausgelösten Sekundärelektronen durch den Spalt hindurch den Auffänger treffen und die Strommessung verfälschen können (vgl. [3], S. 326).

Alle weiteren Einzelheiten sind dem Schaltbild Abb. 6 und der Bildunterschrift zu entnehmen.

Der Auffänger selbst besteht aus einer kleinen zylindrischen Dose aus Remanit-Blech, deren vorderer Deckel einen Schlitz $2\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ zum Eintritt der Ionen hat; er wird getragen von dem in die hintere Glashaube des Spektrometers eingeschmolzenen Wolframstab. Die Ladung fließt über einen Widerstand von ca. $2 \cdot 10^{10}\text{ Ohm}$ ab, an dem der Spannungsabfall elektrometrisch gemessen wird. Hier ist unbedingt ein metallischer Widerstand (Platin auf Quarz aufgedampft) erforderlich, da bei Halbleiter-schichtwiderständen Abweichungen vom Ohmschen Gesetz beobachtet wurden. Zwischen Austrittsspalt und Auffänger ist noch eine als „Bremsgitter“ wir-

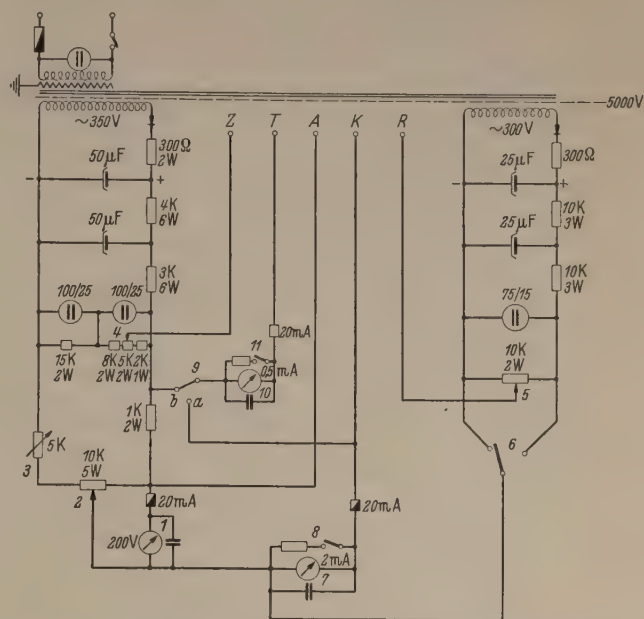
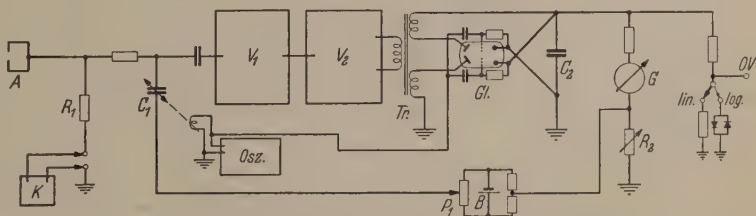


Abb. 6. Spannungsvorsorgung der Ionenquelle. Bezeichnungen: K = Kathode (negative Seite), Z = Ziehplatte, T = Auffänger für die Elektronen, die den Ionisationsraum durchlaufen haben, R = Elektronenreflektor. Alle Potentialangaben sind auf das Potential des Ionisierungskästchens A bezogen. 1 Elektronenspannung; 2 Regelung der Elektronenspannung; 3 Feineinstellung zu 2; 4 Regelung der Ziehspannung (-15 bis $+18$ V); 5 Regelung der Reflektorspannung; 6 Umschalter für positive oder negative Reflektorspannung gegenüber der Kathode; 7 Emissionsstrom der Kathode; 8 Empfindlichkeitsumschalter für 7 (2 mA/10 mA); 9 Umschalter für die Spannung des Elektronenauffängers; 10 Strom auf Elektronenauffänger; 11 Empfindlichkeitsumschalter für 10 ($0,5$ mA/2,5 mA). Die drei Instrumente sind wegen etwaiger Überschlüsse in der Ionenquelle durch Sicherungen und parallel geschaltete Kondensatoren geschützt.



A Auffänger für die Ionen; R_1 Ableitwiderstand für den Ionenstrom, etwa $2 \cdot 10^{10}$ Ohm; C_1 Schwingkondensator, Eigenfrequenz etwa 1000 Hz, elektromagnetisch angetrieben, Kapazitätshub 10–20%; V_1 2-stufiger, aperiodischer Wechselspannungsverstärker, etwa 40000fache Verstärkung; V_2 Endverstärker für etwa 4 W max. Ausgangsleistung; Tr Ausgangsrafo mit 2 symmetr. Sekundärwicklungen; Gl phasengesteuerte Gleichrichterstufe; C_2 Ladekondensator, 60 μF , (20 V bei voller Aussteuerung des Verstärkers); G Galvanometer mit Shunt für etwa 0,1 mA Vollausschlag; R_2 Präzisions-Dekaden-Widerstand zur Erzeugung der Gegenkopplungsspannung; $Osz.$ 1000 Hz-Oszillator zum Antrieb des Schwingkondensators und zur Steuerung des Gleichrichters; B Batterie zur Kompensation der Kontaktspannung des Schwingkondensators; P_1 Potentiometer zur Nullpunkteinstellung; K 5-Dekaden-Kompensationsapparat zur Kontrolle der Eichung; $O V$ Ausgangsklemme zum Anschluß des Oszillographen-Verstärkers, umschaltbar auf lineare und logarithmische Anzeige

Zur Messung des Ionenstromes bzw. des Spannungsabfalls am Ableitwiderstand wird ein Meßverstärker mit Schwingkondensator von hohem Verstärkungsgrad und mit starker Gegenkopplung benutzt (Frieske & Hoepfner, FH 408, mit einigen Änderungen). Die Ausgangsspannung des Verstärkers wird mit einem stromempfindlichen Galvanometer mit ca. 3 m Lichtweg auf einer 1,5 m langen Skala gemessen. Ein Übersichtsbild der Verstärkeranordnung gibt Abb. 7.

Ohne Gegenkopplung ($R_2=0$) beträgt der Gleichspannungsverstärkungsfaktor $V_0 = U_{C_2}/U_{R_1}$ etwa 12000, die

„Steilheit“ $S_0 = I_{Galv}/U_{R_1} = 50 \text{ mA/V}$ und die Stromverstärkung = $\text{Galv. strom/Ionenstrom} = 10^6$.

Durch Veränderung der Gegenkopplung mit R_2 wird die Empfindlichkeit des Verstärkers der Größe des zu messenden Ionenstroms angepaßt, so daß man alle Isotope — außer den seltenen — bei ungefähr gleichen Galvanometerausschlägen mißt. Da R_2 (200 Ohm — 10 kOhm) immer groß ist gegen $1/S_0$ (20 Ohm), ist die Meßgenauigkeit nur durch die Güte von R_2 und die Linearität des Galvanometers gegeben.

Zur Kontrolle der Eichung können bekannte Spannungen aus einem 5-Dekaden-Kompensationsapparat auf den Eingang der Verstärkers geschaltet werden.

Die Bestimmung der Mischungsverhältnisse wird so vorgenommen, daß der Strom jedes Isotops mit dem des Pb 206 (beim Sulfid mit dem der Massenzahl 238) in mehreren Meßreihen verglichen wird, wobei jede Meßreihe aus etwa 20 Einzelablesungen besteht und die Mittelwertbildung der Quotienten so erfolgt, daß etwaige langsame Intensitätsänderungen der Ionenquelle eliminiert werden.

Ein wichtiges Hilfsmittel zum Erproben und Justieren des Massenspektrometers ist der Oszillograph, mit dem die Intensitätsverteilung im Spektrum unmittelbar auf dem nachleuchtenden Schirm der BRAUNschen Röhre aufgezeichnet und überprüft werden kann. Durch eine der Beschleunigungsspannung überlagerte Kippspannung einstellbarer Amplitude wird ein beliebig wählbarer Ausschnitt des Massenspektrums am Auffängerspalt vorbeigeführt und synchron damit die x -Ablenkung des BRAUNschen Rohres betätigt. Die Ablenkspannung wird je nach gewählter Kippamplitude so verstärkt oder abgeschwächt, daß sowohl für eine einzelne Massenzahl wie für ein ausgedehntes Spektrum die volle Bildbreite ausgenutzt wird. Die Ausgangsspannung des Meßverstärkers wird nach entsprechender Nachverstärkung auf die y -Platten des Rohres gegeben. Durch Umschaltung eines Schalters in Abb. 7 kann die Intensitätsverteilung wahlweise in linearem oder logarithmischem Ordinatenmaßstab aufgezeichnet werden, letzteres ist zur Beurteilung des Auflösungsvermögens von Wert. Die zulässige Schreibgeschwindigkeit ist durch die Eingangszeitkonstante des Meßverstärkers gegeben, derart, daß die zum Durchfahren einer Linienbreite erforderliche Zeit etwa gleich der zehnfachen Zeitkonstanten ist, wenn die Linienform noch getreu wiedergegeben werden soll.

Resultate.

Mit den beschriebenen Massenspektrometern wurden bisher etwa 150 Proben von „gewöhnlichem“ und „radiogenem“ Blei untersucht. Die Ergebnisse sind zum Teil veröffentlicht [3], [4], [5], [9]. Es zeigte sich, daß bei störungsfreiem Betrieb täglich eine Probe gemessen werden kann. Dabei wird das Spektrometer zum Probenwechsel jeweils für 10 Minuten geöffnet. Anschließend wird etwa 3 bis 4 Stunden gepumpt und bei 250–300°C ausgeheizt. Die Messungen selbst dauern für eine Probe 3 bis 4 Stunden.

Für den praktischen Gebrauch ist die Bestimmung der 1%- oder 1‰-Wertsbreite etwas langwierig. Bei der Messung von gewöhnlichem Blei ist jedoch ein praktisches Maß für das Auflösungsvermögen das Verhältnis Q des Ionenstrom-Minimums zwischen den Massenzahlen 207 und 208 zum Maximalstrom der Masse 208. Entscheidend für die Durchführung der Reihenuntersuchungen war es nun, daß nach anfäng-

licher Justierung des Massenspektrometers — insbesondere der Korrekturpolschuhe am Magnetfeldrand — ein Wert von $Q = 1\%$ erreicht werden konnte und dieser Wert sich im Laufe von Monaten nicht verschlechterte, so daß eine Nachjustierung nicht nötig war. So wurde während mehrerer Monate nie ein Auflösungsvermögen beobachtet, das schlechter war als $Q = 3\%$ und in einigen Fällen ging das Minimum zwischen 207 und 208 in den Nullpunktschwankungen des Verstärkers unter, was $Q < 0,03\%$ bedeutet. Auf diese Weise kann — nachdem in wenigen Minuten die Ionenintensität auf den maximalen Wert eingestellt ist — sofort mit den Messungen begonnen werden.

Zur Steigerung der Intensität wird meistens ein Führungsmagnet für die Elektronen in der Ionenquelle verwendet, dessen Feldstärke nie höher ist als 200 Gauß. Durch Messung der Zn-Isotopenverhältnisse wurde festgestellt, daß die Feldstärke dieses Magneten keinen Einfluß hat auf das Verhältnis der gemessenen Ionenströme.

Bei allen Proben werden die Isotopenverhältnisse des Bleis sowohl aus den Pb^{2+} - als auch aus den Pb^{+} -Ionenströmen ermittelt. Dabei wurde bisher in keinem Fall ein Unterschied festgestellt. Eine Korrektur für Hg 204 war nie nötig; nur ein einziges Mal wurde Quecksilber im Massenspektrum gefunden, es konnte leicht durch Ausheizen entfernt werden.

Wichtig für die Durchführung von Reihenuntersuchungen ist die Feststellung des „Erinnerungsvermögens“ der Apparatur. Es zeigte sich, daß dieses ohne Reinigung der Ionenquelle von verdampften Bleisulfid und Blei so klein ist — d. h., daß der Anteil von Blei aus vorher untersuchten Proben im Ionenstrom so gering war —, daß eine Verfälschung des Isotopenverhältnisses bei Messungen an gewöhnlichem Blei in den weitaus meisten Fällen nicht in Frage kommt. Dies wurde durch Aufnahme des Massenspektrums bei ungefülltem Ofen und durch Beobachtung der Abnahme der Ionenströme nach der restlosen Verdampfung einer Probe sichergestellt. In allen Fällen, in denen größere Unterschiede im Isotopenverhältnis zwischen aufeinander folgenden Proben zu erwarten sind, werden alle Teile der Ionenquelle zwischendurch vom aufgedampften Pb und PbS gereinigt. Das auch ohne Reinigung geringe Erinnerungsvermögen ist darauf zurückzuführen, daß die Moleküle den Ofen als Molekularstrahl verlassen und nur relativ kalte Stellen der Ionenquelle treffen, von denen sie nicht wieder verdampfen, was man an den scharfen Konturen der bedampften Stellen erkennt. Dieser Umstand bedingt es auch, daß die Reinigung der Ionenquelle leicht durchzuführen ist.

Die Meßgenauigkeit wird bestimmt durch das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers, durch die Größe der zu messenden Ionenströme im Vergleich zu den Nullpunktschwankungen des Verstärkers und zu den Strömen von Fremdionen, durch die Konstanz des Magnetstromes und der Beschleunigungsspannung sowie durch die Konstanz des Ionenstroms, welche sich infolge Schwankungen der Verdampfung, der Elektronen-Emission und der Potentialverhältnisse in der Ionenquelle u. U. verschlechtern kann.

Für die effektiv erreichte Meßgenauigkeit sind die Ergebnisse bei Messungen der Isotopenverhältnisse

on gewöhnlichem Blei aufschlußreich, vgl. die folgende Tabelle.

Isotopen-Verhältnis	Ungefährer Wert des Häufigkeitsverhältnisses	Relativ-fehler	Maxim. Differenz zu anderen Spektrometern
Pb 207:Pb 206	85:100	0,1%	0,2%
Pb 208:Pb 206	210:100	0,2%	0,4%
Pb 204:Pb 206	5,5:100	0,3%	0,4%

Die angegebene Relativgenauigkeit bedeutet, daß die Unterschiede der Ergebnisse bei einer mehrfachen Wiederholung der Messung einer Probe — in Abständen von mehreren Tagen oder Wochen — innerhalb dieser Grenzen liegen. Der mittlere quadratische Fehler einer Meßreihe, der sich aus der Streuung von bis 12 Einzelergebnissen ergibt, ist etwa 3mal kleiner, als die in der Tabelle angegebenen Relativfehler. Die größte Genauigkeit wird bei dem Isotopenverhältnis Pb 207:Pb 206 erreicht, da diese Isotope ungefähr gleich häufig sind und direkt nebeneinander liegen. Nullpunktschwankungen des Verstärkers und Abweichungen der Anzeige von der Linearität beeinflussen das Ergebnis hier am wenigsten. Nicht ganz so günstig liegen die Dinge für das Verhältnis Pb 208:Pb 206, doch ist wegen der großen Häufigkeit auch dabei noch eine recht gute Genauigkeit erreichbar. Da Pb 204 relativ selten ist, wird die Meßgenauigkeit dieses Isotops im Vergleich zu Pb 206 im wesentlichen durch die Nullpunktschwankungen des Verstärkers begrenzt. Der „Untergrund“ durch Fremdionen ist so gering, daß er selbst die Messung des Pb 204 nicht beeinträchtigt. Auch der Einfluß der Linienflügel ist kaum größer als bei den anderen Isotopen, da das Pb 204 zwei Masseneinheiten vom Pb 206 entfernt liegt. Wegen der größeren Ungenauigkeit in der Messung des Pb 204-Ionenstroms ist es unbedingt erforderlich, die drei häufigen Isotope nicht — wie dieses zuweilen geschieht — durch Vergleich mit dem Pb 204 zu messen, sondern untereinander zu vergleichen. Auch hat es sich nicht bewährt, die Messung vorzunehmen, daß die Ionenströme von 3 oder 4 Isotopen abwechselnd abgelesen werden. Ein Vergleich von jeweils 2 Isotopen führt auf die größte Genauigkeit.

Die in der Tabelle angegebenen maximalen Unterschiede der Ergebnisse zu denen anderer Massenspektrometer wurden durch Vergleichsmessungen an identischen Proben zwischen den hier beschriebenen und andern Massenspektrometern¹ ermittelt. Dabei ist zu bemerken, daß die Abweichungen in dieser Größe keineswegs nur statistisch, sondern z. T. systematisch sind, so daß eine Berücksichtigung der Abweichungen bei der Auswertung von Ergebnissen verschiedener Massenspektrometer möglich ist, selbst wenn es nicht gelingt, deren Ursachen aufzuklären.

Wir danken Herrn Prof. Dr.-Ing. W. PAUL für viele Ratschläge beim Bau der Apparaturen sowie ihm und Herrn Prof. Dr. F. G. HOUTERMANS für dauernde Förderung der durchgeführten Arbeiten.

Zusammenfassung.

Es werden die Konstruktionsmerkmale und technischen Einzelheiten eines einfach fokussierenden 60°-Massenspektrometers beschrieben, das zur Isotopenhäufigkeitsbestimmung des gewöhnlichen und radio-genen Bleis in Blei- und Uranerzen im Hinblick auf geologische Anwendungen dient. Die erreichbare Meßgenauigkeit beträgt ca. 2⁰/₁₀₀ und die für die Untersuchung benötigte Menge wenige mg.

Literatur. [1] BECKER, E. W., E. DÖRNENBURG und W. WALCHER: Z. angew. Phys. 2, 261 (1950). — [2] BUCKA, H.: Diplomarbeit Göttingen (1951). — [3] EHRENBERG, H. FR.: Z. Physik 134, 317 (1953). — [4] EHRENBERG, H. FR. und G. HORLITZ: Z. Naturforsch. 9a, 951 (1954). — [5] GEISS, J.: Z. Naturforsch. 9a, 218 (1954). — [6] PAUL, W.: Z. Physik 124, 244 (1948). — [7] PAUL, W.: Nat. Bur. Stand., Circular 522, 107 (1953). — [8] VOLKERS, W. K.: Electronics XXIV 126 (März 1951). — [9] BEGEMANN, F., J. GEISS, F. G. HOUTERMANS und W. BUSER: nuovo cimento 11, 663 (1954). — [10] MACLEOD, K. C.: Electr. Eng. XX, 264 (1948).

Dr. HANS FR. EHRENBERG, Dr. JOHANNES GEISS²
und Dr. ROLF TAUBERT³,
Physikalisches Institut der Universität Bonn.

¹ Die Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. R. M. FARQHAR und Dr. P. GRETENER, Toronto, durchgeführt, denen wir auch an dieser Stelle dafür danken. Eine Veröffentlichung der Vergleichsmessungen ist in Vorbereitung.

² Jetzt am Physikalischen Institut Bern.

³ Jetzt an der P. T. B. Braunschweig.

Über die für ein Synchrotron mit starker Fokussierung erforderliche Justiergenauigkeit.

Von W. HUMBACH.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 2. März 1955.)

I. Einleitung.

Bei einem Synchrotron mit starker Fokussierung (alternating gradient Synchrotron, AG-Synchrotron) besteht das Führungsfeld aus periodischen Teilstücken, welche radial (bzw. axial) abwechselnd stark fokussieren und stark defokussieren. Schon kurz nach der ersten Veröffentlichung [2] wurde auf die Bedeutung von Justierfehlern für die technische Durchführbarkeit des AG-Synchrotrons hingewiesen [1], [3], [4], [5], [7]. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß die Teilchenbewegung unter dem Einfluß statistisch ver-

teilter Justierfehler als eine Diffusion vom Sollkreis weg beschrieben werden kann. Der Einfluß der adiabatischen Bahnkontraktion [sog. Schwingungsdämpfung] wird vernachlässigt. Aus der Diffusionsgleichung wird eine Faustformel für den Zusammenhang zwischen den allgemeinen Konstruktionsdaten (Feldexponent, Sollkreisradius, Kammerdurchmesser, Energiezuwachs je Umlauf und Endenergie) und der erforderlichen Justiergenauigkeit abgeleitet. Die Methode wird auf die Bestimmung der zulässigen Toleranzen für den Feldexponenten angewandt.

II. Stabilitätsbedingungen.

Das AG-Synchrotron enthalte N Perioden des Magnetfeldes. Die Gleichungen für die Teilchenbewegung lauten in üblicher Weise

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 z}{d\Theta^2} + nz &= 0, & \frac{d^2 r}{d\Theta^2} + (1-n)r &= 0, \\ n = n(\Theta) &= -\frac{d \log B}{d \log R} \Big|_{R=R_s} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

dabei sind R_s der Radius des Sollkreises, z und r die axialen bzw. radialen Abweichungen der Teilchenbahn vom Sollkreis, B die magnetische Flußdichte, n der Feldexponent, und der Winkel $\Theta = 2\pi$ entspricht einem vollen Bahnumlauf. Da der Formalismus für beide Schwingungsarten genau parallel verläuft, wird im folgenden nur die axiale behandelt.

In jeder der N Perioden gehört zur Differentialgleichung ein vollständiges System zweier linear unabhängiger Lösungen. Das der ν -ten Periode ($1 \leq \nu \leq N$) sei unabhängig von ν in der Form

$$\begin{aligned} U_\nu(2\pi(\nu-1)/N + \Theta) &\equiv u(\Theta), & u(0) &= 1, & u'(0) &= 0 \\ V_\nu(2\pi(\nu-1)/N + \Theta) &\equiv v(\Theta), & v(0) &= 0, & v'(0) &= 1 \end{aligned} \quad (2)$$

dargestellt. Um die Teilchenbahn vollständig zu beschreiben, muß die zu bestimmten Anfangswerten gehörende Lösung $z_1(\Theta) = a_1 u(\Theta) + b_1 v(\Theta)$ der ersten Periode durch stetigen und stetig differenzierbaren Anschluß schrittweise in die Lösung $z_\nu(\Theta) = a_\nu u(\Theta) + b_\nu v(\Theta)$ der ν -ten Periode überführt werden. Hierbei sind im technischen Falle die Justierfehler zu berücksichtigen. Unter der Annahme, daß die in sich jeweils exakt gebaute ν -te Periode des AG-Synchrotrons am Anfang (Ende) der Periode um den Betrag c_ν (d_ν) gegen die ideale Lage verschoben ist (geometrische Dejustierung), ergibt sich als Anschlußbedingung zwischen der $(\nu-1)$ -ten und der ν -ten Periode

$$\left. \begin{aligned} a_{\nu-1} u(2\pi/N) + b_{\nu-1} v(2\pi/N) + d_{\nu-1} &= a_\nu + c_\nu \\ a_{\nu-1} u'(2\pi/N) + b_{\nu-1} v'(2\pi/N) + \varphi_{\nu-1} &= b_\nu + \varphi_\nu \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

mit $\varphi_\nu = (d_\nu - c_\nu) N / (2\pi R_s)$,

oder kürzer

$$T \begin{pmatrix} a_{\nu-1} \\ b_{\nu-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_\nu \\ b_\nu \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \delta_\nu \\ \varepsilon_\nu \end{pmatrix}$$

mit

$$T = \begin{pmatrix} u(2\pi/N) & v(2\pi/N) \\ u'(2\pi/N) & v'(2\pi/N) \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \delta_\nu \\ \varepsilon_\nu \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_\nu - d_{\nu-1} \\ \varphi_\nu - \varphi_{\nu-1} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Da unabhängig von Θ $\text{Det } T = 1$ ist, folgt für die Eigenwerte ξ und η von T , daß $\xi\eta = 1$ und $\xi + \eta = u(2\pi/N) + v'(2\pi/N)$.

Damit im Sonderfalle idealer Justierung (alle $\delta_\nu = \varepsilon_\nu = 0$) eine Lösung der Differentialgleichung bei Fortsetzung über viele Perioden nicht unbegrenzt wächst (allgemeine Stabilitätsforderung), müssen also ξ und η reine Phasenfaktoren sein, und für die Stabilitätsbedingungen ergibt sich die bekannte Form

$$-1 \leq [u(2\pi/N) + v'(2\pi/N)]/2 \equiv \cos 2\pi\lambda \leq 1. \quad (5)$$

Im allgemeinen Falle erhält man für ein Teilchen, welches bereits m Perioden (m ist im Gegensatz zu ν im Allgemeinen größer als N) durchlaufen hat, durch

Rekursion dagegen

$$\begin{pmatrix} a_m \\ b_m \end{pmatrix} = T^{m-1} \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix} - \sum_{\mu=2}^m T^{m-\mu} \begin{pmatrix} \delta_\mu \\ \varepsilon_\mu \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Wenn, wie im Falle von geometrischen Dejustierungen (Ungenauigkeiten bei der Aufstellung der Magnetpole), die Dejustierungen von der Schwingungsphase und -amplitude der Teilchen unabhängig sind ($\delta_{\mu+N} = \delta_\mu$ und $\varepsilon_{\mu+N} = \varepsilon_\mu$), ergibt sich für die Matrix T aus (6) und der allgemeinen Forderung nach Stabilität eine Zusatzbedingung zu (5). Durch diese Zusatzbedingung wird, wie LUNDQUIST [6] an einer speziellen Fragestellung gezeigt hat, der gemäß (5) zu erwartende Stabilitätsbereich in einzelne, durch destabilisierende „Straßen“ getrennte Teilbereiche aufgeteilt. Die Bedingung (5) wird also wesentlich verschärft.

III. Teilchenbewegung als Diffusion vom Sollkreis weg.

Die Annahme $\delta_{\mu+N} = \delta_\mu$, $\varepsilon_{\mu+N} = \varepsilon_\mu$, d. h., die Annahme strenger Periodizität der vom Teilchen auf seiner Bahn vorgefundenen Kräfte entspricht einem beliebig weit reichenden Phasengedächtnis der Teilchen und sichert das Vorhandensein von Stabilitätsbedingungen der von LUNDQUIST oder durch Gl. (5) beschriebenen Art. Sie dürfte die wirklichen Verhältnisse u. a. aus folgenden Gründen nicht richtig wiedergeben:

1. Die sehr großen n -Werte des AG-Synchrotrons, die unvermeidbaren lokalen Feldfehler sowie die — wenn auch schwache — Sättigung des Magneteisens machen es (bei festgehaltenem Winkel Θ) technisch unmöglich, ein über den ganzen dem Teilchen für die Schwingung zur Verfügung stehenden Raum und während der ganzen Beschleunigung konstantes n aufrecht zu erhalten.

2. Dieselbe Wirkung haben Nichtlinearitäten der Bewegungsgleichung (1), wie sie gelegentlich [5] vorgeschlagen wurden, um Resonanzaufschaukelung der Bahnampplituden zu vermeiden.

3. Die an Sprungstellen von n unvermeidbaren Tangentialkomponenten des Magnetfeldes koppeln die axiale und radiale Teilchenbewegung in einer stark von Phase und Amplitude abhängigen Weise miteinander.

4. Hinreichend schnelle Bodenschwingungen zerstören die strenge Periodizität der Anordnung.

Eine feste Matrix T gibt die Teilchenbahn also nur für hinreichend kleine Schwingungsamplituden richtig wieder, während große Amplituden durch Werte für T zu beschreiben sind, die von Phase und Amplitude der Schwingung abhängen. Formal können diese Teilchenbahnen mit den zu kleinen Amplituden gehörenden Werten durch die Angabe äquivalenter und zwar phasen- und amplitudenabhängiger Zusatzdejustierungen δ_μ^* und ε_μ^* beschrieben werden. Diese sollen angeben, welchen Betrag man zu den ohnehin schon vorhandenen (geometrischen) Dejustierungen δ_μ , ε_μ hinzuzufügen hätte, um mit einer in sich ideal gebauten Magnetfeldperiode am Ende der Periode dieselbe Bahnampplitude und -neigung zu erreichen, wie sie mit dem real vorliegenden Feld und den Anfangsbedingungen der betreffenden Periode tatsächlich erreicht werden. Für die Diskussion des Einflusses der δ_μ^* , ε_μ^* auf die Teilchenbahn genügt es, in (6) statt der $\delta_\mu + \delta_\mu^*$, $\varepsilon_\mu + \varepsilon_\mu^*$ jeweils nur die δ_μ^* , ε_μ^* einzusetzen, weil

rausgesetzt werden darf, daß die δ_μ , ε_μ für sich eine die Bahn stabil machen würden. Es ist vernünftig, anzunehmen, daß diese zusätzlichen δ_μ^* und ε_μ^* in Mittelung über viele Umläufe unabhängig von μ mit einer bestimmten Breite statistisch um Null streuen. Nur unter dieser Voraussetzung läßt sich die folgende einfache Wahrscheinlichkeitsbetrachtung für die Abweichung von der gewünschten Bahn als Funktion der Daten des AG-Synchrotrons angeben.

Zur Berechnung der Summe in Gl. (6) werden zunächst die Vektoren $\begin{pmatrix} \delta_\mu^* \\ \varepsilon_\mu^* \end{pmatrix}$ gemäß

$$\begin{pmatrix} \delta_\mu^* \\ \varepsilon_\mu^* \end{pmatrix} = \alpha_\mu \mathfrak{x} + \bar{\alpha}_\mu \mathfrak{y} \quad \text{mit} \quad T\mathfrak{x} = \xi \mathfrak{x}, \quad T\mathfrak{y} = \eta \mathfrak{y} \quad (7)$$

$$\text{und} \quad \mathfrak{x} = \begin{pmatrix} v(2\pi/N) \\ u(2\pi/N) - \xi \end{pmatrix}, \quad \mathfrak{y} = \begin{pmatrix} v(2\pi/N) \\ u(2\pi/N) - \eta \end{pmatrix}$$

in Eigenvektoren zerlegt und es ergibt sich

$$\Sigma T^{m-\mu} \begin{pmatrix} \delta_\mu^* \\ \varepsilon_\mu^* \end{pmatrix} = \Sigma (\xi^{m-\mu} \alpha_\mu \mathfrak{x} + \eta^{m-\mu} \bar{\alpha}_\mu \mathfrak{y}). \quad (8)$$

Die Zahlen ξ , η sind (im allgemeinen) komplex, daher stellt die Ausführung z. B. der Summe $\Sigma \xi^{m-\mu} \alpha_\mu$ bei hinreichend großem m eine rein statistische Bewegung der komplexen Ebene dar. Das Entsprechende gilt für den Realteil der Bewegung. Die an sich zu berücksichtigende geometrische Nebenbedingung, daß die Summe $\Sigma \alpha_\mu$ genau oder wenigstens näherungsweise verschwinden muß, bedeutet bei hinreichend hohem N eine Einschränkung für die Statistik der Bewegung.

Bei dieser Bewegung genügt die Wahrscheinlichkeit $w(M, m)$ für eine Abweichung vom Sollkreis um M gleichgerichtete Schritte in insgesamt m Schritten der Diffusionsgleichung. Mit Rücksicht auf die statistische Unabhängigkeit der Teilchenbewegung in radialer und axialer Richtung und unter der vereinfachten Annahme, daß die Diffusion in beiden Richtungen gleich stark ist, nimmt diese Gleichung die Form¹

$$\frac{\partial w}{\partial m} = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial M^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial w}{\partial M} \right) \quad \text{mit} \quad w(M_{\max}, m) = 0 \quad (9)$$

wo M_{\max} die Anzahl gleichgerichteter Schritte ist, die zum Verlust eines Teilchens führen würde (Zusammenstoß mit der Wand des Vakuumgefäßes). In der vollständigen Lösung

$$w(M, m) = \sum_i h_i e^{-l_i m} Z_0(\sqrt{3 l_i} M) \quad \text{mit} \quad Z_0(\sqrt{3 l_i} M_{\max}) = 0$$

Z_0 = Zylinderfunktion nullter Ordnung (10) genügt für praktische Zwecke das erste Glied der Reihe

$$w(M, m) = \text{const } e^{-1,9 m/M_{\max}^2} Z_0(2,4 M/M_{\max}). \quad (11)$$

Der bei der Beschleunigung verbleibende Teilchenrest nimmt demnach exponentiell mit der Zahl m der vom Teilchen durchlaufenen Perioden ab, und zu einem als zulässig vorgegebenen Teilchenverlust gehört nach (11) ein bestimmter Wert $m/M_{\max}^2 = k$.

¹ An sich ist auf der rechten Seite von (9) ein Glied anzunehmen, welches einem nach innen gerichteten Teilchenstrom entspricht. Dieser ist aufgrund der adiabatischen Kontraktion der Bahnen (sog. Schwingungsdämpfung) vorhanden. Jedoch ist die entstehende Gleichung nicht mehr separierbar. Die Schwingungsdämpfung muß deshalb hier unberücksichtigt bleiben.

m ergibt sich aus der Endenergie E , dem Energiezuwachs ΔE je Bahnlauf und der Periodenzahl N zu $NE/\Delta E$. M_{\max} ist wie folgt bestimmbar: Sei $\alpha = \sqrt{\alpha_v^2}$ die mittlere Schrittlänge in der komplexen Ebene [s. Text zu Gl. (8)], so ist der Mittelwert auf der reellen Achse $\alpha/\sqrt{2}$; α ergibt sich aus dem quadratischen Mittelwert über viele Perioden $\bar{\delta}_v^{*2} = \bar{c}_v^{*2} + \bar{d}_v^{*2}$ mit Hilfe von (7) zu $\alpha = d\sqrt{2}/|v(2\pi/N)|$ bzw. $d/|v(2\pi/N)|\sqrt{2}$, je nachdem, ob $c_v = 0$ oder $\bar{c}_v^2 = \bar{d}_v^2 = d^2$ ist. Steht für die Teilchenbewegung z. B. in z -Richtung der Raum $\pm z_{\max}$ zur Verfügung, so ist also

$$M_{\max} = z_{\max} |v(2\pi/N)/(d\sqrt{2})| \quad \text{bzw.} \quad = z_{\max} |v(2\pi/N)|\sqrt{2}/d. \quad (12)$$

In dem technisch wichtigsten Fall [2], in dem jede Periode des AG-Synchrotrons aus zwei gleich großen Abschnitten I und II mit jeweils konstantem Feldexponenten $n_I = -n_{II} = N^2/4$ besteht, ist $v(2\pi/N)$

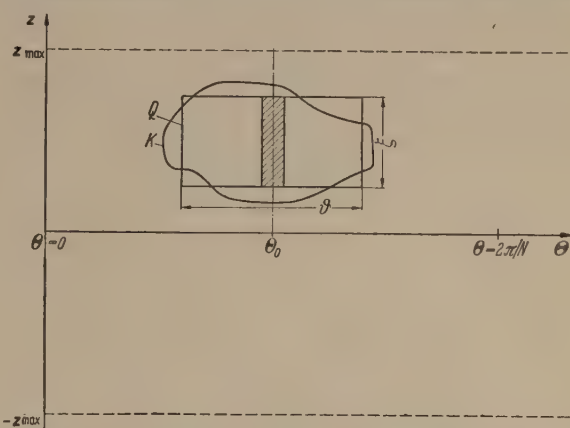


Abb. 1. Beispiel für den zu untersuchenden Feldfehler: der dem Teilchen in z -Richtung zur Verfügung stehende Raum ist durch die gestrichelten Linien bei $\pm z_{\max}$ begrenzt. Der Winkelraum $0 \leq \theta \leq 2\pi/N$ umfaßt eine volle Feldperiode. In dem von der Kurve K eingeschlossenen Gebiet soll der Feldexponent um Δn vom Sollwert abweichen.

$= \mathbb{O}(\pi/2)/\sqrt{n}$. So ergibt sich als maximal zulässige Toleranz (mit $\bar{c}_v^{*2} = \bar{d}_v^{*2}$)

$$d^2 = 1,57 k z_{\max}^2 (\Delta E/E)/n, \quad (13)$$

die näherungsweise auch für andere Fälle als den zitierten richtig bleiben sollte.

IV. Zulässige Toleranzen für den Feldexponenten.

Als Anwendung wird im folgenden die Wirkung lokaler Feldfehler in einem AG-Synchrotron behandelt, um eine Angabe über die zulässige Toleranz für den Feldexponenten n zu erhalten.

Ein Beispiel für den zu untersuchenden Feldfehler ist in Abb. 1 gezeigt: der dem Teilchen in z -Richtung zur Verfügung stehende Raum ist durch die gestrichelten Linien bei $\pm z_{\max}$ begrenzt. Der Winkelraum $0 \leq \theta \leq 2\pi/N$ umfaßt eine volle Feldperiode. In dem von der Kurve K eingeschlossenen Gebiet soll der Feldexponent um Δn vom Sollwert n abweichen. Offensichtlich hängt in diesem Falle die Bewegungsgleichung für das Teilchen von der Phase und Amplitude ab, mit der es in die Bahnperiode einfällt (Anfangsbedingungen für die Periode), denn das Teilchen wird nur dann an dem Feldfehler gestreut, wenn die Bahn die Störstelle innerhalb K durchläuft.

Verfolgt man die Bahn über viele Durchläufe durch die betrachtete Feldperiode, so wirkt die Störung in jedem Einzelfalle nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, da die Anfangsbedingungen sich von Durchlauf zu Durchlauf verändern.

Da ferner der Feldexponent immer nur innerhalb von Toleranzen mit dem Sollwert übereinstimmt, kann man sich jede Periode ganz mit Störstellen überdeckt vorstellen, die jeweils ihr eigenes Δn und ihre eigene Form und Größe der Fläche aufweisen. Die Störstellen werden voneinander praktisch statistisch unabhängig auf die Bahn wirken. Ihr Einfluß sollte also durch die statistische Methode des Abschnittes III gut beschreibbar sein.

a) Wirkung einer einzelnen Störung.

Zunächst betrachten wir die Wirkung einer einzelnen Störung in der m -ten Periode auf die Teilchenbahn. Zur Vereinfachung ersetzen wir die Kurve K durch das Rechteck Q mit den Kantenlängen ϑ und ξ . Dabei soll das von Q umfaßte Gebiet dem von K umfaßten physikalisch etwa gleichwertig sein. Schließlich ziehen wir Q unter Konstanthalten von $\vartheta \Delta n$ auf ein infinitesimales Gebiet (in Abb. 1 schraffiert) um Θ_0 zusammen. Je nach dem, ob in K $\Delta n = 0$ oder $\Delta n \neq 0$ ist, lautet die Bewegungsgleichung für ein K durchlaufendes Teilchen

$$\ddot{z} + n z = 0 \quad (15a)$$

$$\ddot{z} + n z = -z \vartheta \Delta n \delta(\Theta - \Theta_0), \quad (15b)$$

wo $\delta(\Theta - \Theta_0)$ ausnahmsweise die δ -Funktion bedeutet. Der Unterschied zwischen der Lösung von (15a) (ungestörte Lösung) und (15b) (gestörte Lösung) am Ende der Feldperiode ist mit der gesuchten äquivalenten Dejustierung $\delta_{m, \Theta_0, \vartheta \Delta n}^*$ identisch. Die beigefügten Indizes $\Theta_0, \vartheta \Delta n$ geben Lage und Intensität der Störung an.

Durch Integration der Gl. (15) erkennt man, daß sich die beiden für $\Theta \leq \Theta_0$ noch identischen Lösungen unmittelbar nach der Störung nicht in $z(\Theta)$ sondern nur in der Ableitung $z'(\Theta)$ um $z(\Theta_0) \vartheta \Delta n$ unterscheiden. Sei nun die ungestörte Lösung in $0 \leq \Theta \leq 2\pi/N$ durch $z_m(\Theta) = a_m u(\Theta) + b_m v(\Theta)$ dargestellt, die gestörte in $\Theta_0 \leq \Theta \leq 2\pi/N$ durch $z_{m, \Theta_0}(\Theta) = a_{m, \Theta_0} u(\Theta) + b_{m, \Theta_0} v(\Theta)$, dann ist definitionsgemäß

$$\delta_{m, \Theta_0, \vartheta \Delta n}^* = (a_{m, \Theta_0} - a_m) u(2\pi/N) + (b_{m, \Theta_0} - b_m) v(2\pi/N). \quad (16)$$

Hieraus ergibt sich mittels der Anschlußbedingung

$$\left. \begin{aligned} a_{m, \Theta_0} u(\Theta_0) + b_{m, \Theta_0} v(\Theta_0) &= a_m u(\Theta_0) + b_m v(\Theta_0) \\ a_{m, \Theta_0} u'(\Theta) + b_{m, \Theta_0} v'(\Theta) &= a_m u'(\Theta_0) + b_m v'(\Theta_0) \\ &\quad - (a_m u(\Theta_0) + b_m v(\Theta_0)) \vartheta \Delta n \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

der gesuchte Ausdruck

$$\delta_{m, \Theta_0, \vartheta \Delta n}^* = -[u(2\pi/N) v(\Theta_0) - v(2\pi/N) u(\Theta_0)] [a_m u(\Theta_0) + b_m v(\Theta_0)] \vartheta \Delta n. \quad (18)$$

b) Statistische Überlagerung vieler Störungen.

Der Einfluß der einzelnen über die ganze Periode m verteilten Störungen setzt sich aus ihren $\delta_{m, \Theta_0, \vartheta \Delta n}^*$ additiv zu einem Gesamt- δ_m^* für die Periode zusammen. Im Mittel über viele Durchläufe durch die

selbe Periode kommen alle Anfangsbedingungen gleichhäufig vor, so daß $\bar{a}_m = \bar{b}_m = 0$ (Mittelwert über m , wo jedes m von der Form $m = \nu + lN$ und l die Nummer des Durchlaufes ist) wird, während $\bar{a}_m^2 = \bar{b}_m^2 \approx z_{max}^2/2$ ist, so daß die für das Problem charakteristische Größe

$$\bar{\delta}_m^{*2} = \Sigma \delta_{m, \Theta_0, \vartheta \Delta n}^{*2} \cdot g \quad (19)$$

nicht verschwindet. Die Summation erstreckt sich über alle Störstellen, und der Gewichtungsfaktor g berücksichtigt, daß bei einem einzelnen Durchlauf durch die Periode jede Störstelle nur mit der Wahrscheinlichkeit $g = \xi/2z_{max}$ von der Bahn durchlaufen wird. Für die Ausführung der Summe (19) nehmen wir an, daß die $\vartheta, \xi, \Delta n$ der einzelnen Störstellen einer Periode voneinander statistisch unabhängig sind und über die durch ihre quadratischen Mittelwerte $\bar{\vartheta}_{av}, \bar{\xi}_{av}, \bar{\Delta n}_{av}$ ersetzt werden dürfen. Im Mittel wird von einer Störstelle die Fläche $\bar{\vartheta} \bar{\xi} \approx \bar{\vartheta}_{av} \bar{\xi}_{av}$ eingenommen, weshalb in jeder Periode im Mittel $\frac{2\pi}{N} \cdot 2z_{max}/(\bar{\vartheta}_{av} \bar{\xi}_{av})$ Störstellen Platz haben. Ersetzt man nun in Gl. (19) jedes $\delta_{m, \Theta_0, \vartheta \Delta n}^*$ durch den quadratischen Mittelwert

$$\overline{\delta_{m, \Theta_0, \vartheta \Delta n}^{*2}} = \frac{1}{2\pi/N} \int_0^{2\pi/N} \delta_{m, \Theta_0, \vartheta \Delta n}^{*2} d\Theta_0, \quad (20)$$

so ergibt sich unabhängig von der Nummer m der betrachteten Periode

$$\bar{\delta}^{*2} \equiv \bar{\delta}_m^{*2} = \overline{\delta_{m, \Theta_0, \vartheta \Delta n}^{*2}} / \bar{\vartheta}_{av}. \quad (21)$$

Das Integral der Gl. (20) wurde für den bei Gl. (1) besprochenen Fall ($n_I = -n_{II} = N^2/4$) berechnet. Mit dem Ergebnis dieser Rechnung und Gl. (21) erhält man

$$\bar{\delta}^{*2} = 17,3 \bar{\vartheta}_{av} z_{max}^2 (\bar{\Delta n}_{av} n/n)^2. \quad (22)$$

c) Zulässige Toleranz für den Feldexponenten

Damit der zur Größe $k = m/M_{max}^2$ (vgl. Gl. 11 und 13) gehörende Teilchenverlust nicht überschritten wird, darf die rechte Seite von Gl. (22) nicht größer sein, als die von Gl. (13). Die auf diese Weise erhaltene Ungleichung für $(\bar{\Delta n}_{av} n/n)^2$ — das ist die gesuchte Toleranz für den Feldexponenten —

$$(\bar{\Delta n}_{av} n/n)^2 \leq 0,091 k \Delta E / (E \bar{\vartheta}_{av} n) \quad (23)$$

enthält mit $\bar{\vartheta}_{av}$ eine Größe, in welche Daten des Synchrotrons eingehen, die nicht vorausberechnet werden können.

Die schärfste denkbare Toleranzforderung erhält man, wenn man für $\bar{\vartheta}_{av}$ die obere Grenze π/N setzt, dieser Winkel entspricht der Länge eines der beiden Teilabschnitte einer Synchrotronperiode. Verwendet man dagegen den plausiblen Wert $\bar{\vartheta}_{av} = z_{max}/2\pi$, so erhält man eine sehr viel günstigere Toleranzforderung. In diesem zweiten Falle ergibt sich für einen Beschleuniger mit $E = 500$ MeV, $\Delta E = 50$ keV, $n = 17$, $R = 170$ cm und $z_{max} = 2,5$ cm, $\bar{\Delta n}_{av} n/n = 1,5 \cdot 10^{-2}$.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß in einem AG-Synchrotron die Teilchenbewegung unter dem Einfluß statistisch verteilter Justierfehler als eine Diffusion vom Sollkreis

rt beschrieben werden kann. Die Teilchenverluste durch Diffusion begrenzen die zulässigen Toleranzen für das Synchrotron in angegebener Weise. Als Beispiel werden die Toleranzen für den Feldexponenten explizit berechnet. Die Schwingungsdämpfung ist nicht berücksichtigt.

Literatur. [1] ADAMS, J. B., N. G. N. HINE and J. C. LAWSON: *Nature* **171**, 926 (1953). — [2] COURANT, E. D.,

M. S. LIVINGSTON and H. S. SNYDER: *Phys. Rev.* **88**, 1190 (1952). — [3] COURANT, E. D.: *Phys. Rev.* **91**, 456 (1953). — [4] DÄLLENBACH, W.: *Z. Naturforsch.* **9a**, 1005 (1954). — [5] LÜDERS, G.: *Phys. Verh.* **4**, 24 und 149 (1953). — [6] LUNDQUIST, S.: *Phys. Rev.* **91**, 981 (1953). — [7] SEIDEN, J.: *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **236**, 1145 (1953).

Dr. WALTER HUMBACH,

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckert-Werke
Erlangen.

Zur radiographischen und radiometrischen Oberflächen-Analyse von Leichtmetall-Legierungen.

Von WOLFGANG BRAUN.

Mit 8 Textabbildungen.

(Eingegangen am 25. März 1955.)

Eine Standard-Methode metallographischer Untersuchungen ist die optische Abbildung der angeschliffenen, je nachdem mit chemischen Mitteln angeätzten Oberfläche. Dieses Verfahren liefert naturgemäß die sichtbaren Strukturen des Gefüges im Bereich des mikroskopischen Auflösungsvermögens, sowie qualitative Daten der Verteilungszustände. Eine Ergänzung der metallographischen Schliff- und Ätzbilduntersuchungen in bezug auf die Abbildung evtl. nicht sichtbarer Strukturen bilden u. a. die folgenden radiographischen Verfahren:

a) *Autoradiographie*: Natürlich oder künstlich α - oder β -aktive Isotope bilden sich in einer auf die Probe aufgelegten photographischen Schicht ab. Das aktive Isotop kann bereits der Schmelze zugesetzt werden; es kann auch im Volumen oder nur in der Oberfläche der Probe durch Bestrahlung mit Neutronen oder mit geladenen Teilchen durch Kernreaktionen erzeugt werden. Schließlich läßt sich eine Phase des Metalls dadurch mit α - oder β -Aktivität markieren, daß sie mit einem fremden aktiven Isotop eine für diese Phase charakteristische chemische Verbindung auf der Oberfläche eingeht.

b) *Absorptions-Analyse*: Bei der Durchstrahlung einer dünnen Probe mit β - oder γ -Strahlung vermitteln bekannter Weise die verschiedenen großen atomaren Schwächungskoeffizienten in einem untergelegten photographischen Film eine Abbildung von Gebieten unterschiedlicher Ordnungszahl. Davon machen in erster Linie die Röntgen-Grobstrukturuntersuchung und die Röntgen-Mikroradiographie, ferner die Absorptions-Analyse durch Elektronenstrahlung Gebrauch.

c) *Reflexions-Analyse*: Hierbei werden die bei der Absorption und Streuung von Wellen- oder Teilchenstrahlung emittierten Sekundärelektronen zur Abbildung von Gebieten mit verschiedenen Sekundäremissionskoeffizienten benützt. Bei der Röntgen-Reflexions-Radiographie [1] wird die abzubildende Metalloberfläche mit Röntgenstrahlung geeigneter Wellenlänge bestrahlt. In einem aufgelegten photographischen Film vermitteln die Sekundärelektronen eine Abbildung von Gebieten verschiedener Ordnungszahl.

Eine im Vakuum durch Ionenbeschuß zur Emission langsamer Elektronen angeregte Metalloberfläche läßt sich nach MÖLLENSTEDT [2] elektronenoptisch abbilden. Dieses elektronenmikroskopische Verfahren liefert wohl das höchste Auflösungsvermögen, ist aber auf die Betrachtung sehr kleiner Gesichtsfelder be-

schränkt. Die Röntgen-Reflexions-Radiographie erlaubt dagegen die Abbildung eines fast beliebig großen Gesichtsfeldes und damit eine mikrochemische Analyse eines großen Bereiches.

Aus der Reihe dieser radiographischen Verfahren soll in den folgenden Arbeiten (I. Autoradiographie, II. Röntgen-Reflexions-Radiographie) die Leistungsfähigkeit der β -Autoradiographie und der Röntgen-Reflexions-Radiographie bei der Untersuchung von Leichtmetall-Legierungen, speziell Al-Cu-Legierungen, untersucht werden: einerseits in Hinsicht auf die Abbildung von Strukturen, und andererseits in Hinsicht auf die quantitative Bestimmung von Konzentrationschwankungen eines Legierungspartners.

I. Autoradiographie.

Zur Abbildung von Strukturen in metallischen Objekten hat das Verfahren der Autoradiographie bisher noch wenig Eingang gefunden. Zwar macht die Lokalisierung natürlicher, α -aktiver Einlagerungen dank der kleinen Reichweite und der geringen Streuung von α -Teilchen in Materie keine Schwierigkeiten, aber nur wenige Legierungen enthalten natürliche α -Strahler als Komponenten. Es sollen deshalb zunächst Verfahren zur künstlichen Aktivierung radiographisch abzubildender Komponenten in metallischen Objekten geschildert werden.

1. Aktivierung des Objekts.

a) Zumischungsverfahren.

Zur Gewinnung einer β -Autoradiographie von einem metallischen Probestück kann man eine Komponente der Legierung ganz oder teilweise als künstlich β -aktives Isotop beim Gießen der Schmelze einsetzen. Die große Auswahl an solchen künstlichen Isotopen erlaubt die radioaktive Markierung fast jeden beliebigen Legierungspartners in einer Legierung. Gegenüber allen anderen Aktivierungsverfahren kann durch das Zumischungsverfahren erreicht werden, daß in der Probe nur die gewünschte Komponente aktiv markiert ist. Außerdem läßt sich die spezifische Aktivität der Probe so hoch wählen, daß die Auswertung des radiographischen Bildes direkt durch Messung der entstehenden Schwärzungen möglich ist (Schwärzungsradiographie), und nicht die zeitraubende Auszählung einzelner Elektronenspuren nötig wird (Spurenradiographie).

b) Aktivierung mit Neutronen.

Mit Hilfe einer Neutronenquelle ausreichender Intensität ist es möglich, über (n, γ) -Reaktionen künstlich aktive Isotope mit langsamen, oder über (n, p) -Reaktionen mit schnellen Neutronen im gesamten Volumen des fertigen Probestücks nachträglich zu erzeugen.

Die Anwendungsmöglichkeit der Volumaktivierung mit Neutronen für autoradiographische Zwecke wird allerdings dadurch stark eingeschränkt, daß nur in ausgewählten Fällen, nach Maßgabe der Wirkungsquerschnitte, in der fertigen Legierung die zu untersuchende Komponente *selektiv* aktiv markiert werden kann. In manchen Fällen ist es möglich, die β -Strahlung der entstehenden aktiven Isotope nach ihren Halbwertszeiten zu unterscheiden: haben die aktiven Isotope zweier Komponenten sehr verschiedene Halbwertszeiten, so läßt man nach Abschluß der Aktivierung die störende, kurzlebige β -Strahlung erst abklingen.

Bei Proben aus den uns interessierenden Al-Cu-Legierungen, in denen das Cu autoradiographisch abgebildet werden soll, liegen die Verhältnisse für eine Aktivierung mit Neutronen sehr günstig:

Reaktion:	auslösendes Neutron:	Halbwertszeit:	Wirkungsquerschnitt:
$^{63}\text{Cu} (n, \gamma) ^{64}\text{Cu}$	thermisch	12,8 h	$2,0 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$
$^{65}\text{Cu} (n, \gamma) ^{66}\text{Cu}$	thermisch	5,0 m	$0,56 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$
$^{27}\text{Al} (n, \gamma) ^{28}\text{Al}$	thermisch	2,3 m	$0,21 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$
$^{27}\text{Al} (n, p) ^{27}\text{Mg}$	schnell	10,0 m	$\sigma \leq 10^{-27} \text{ cm}^2$
$^{63}\text{Cu} (n, p) ^{63}\text{Ni}$	schnell	2,6 h	
$^{65}\text{Cu} (n, p) ^{65}\text{Ni}$	schnell	85 a	
$^{27}\text{Al} (n, \alpha) ^{24}\text{Na}$	schnell	14,8 h	
$^{63}\text{Cu} (n, \alpha) ^{60}\text{Co}$	schnell	7 a	
$^{65}\text{Cu} (n, \alpha) ^{62}\text{Co}$	schnell	13,8 m	

Schon kurze Zeit nach Bestrahlungsende bleibt also allein die Aktivität des ^{64}Cu übrig: alle anderen aktiven Isotope haben entweder kleine Halbwertszeiten oder entstehen nur mit sehr geringem Wirkungsquerschnitt.

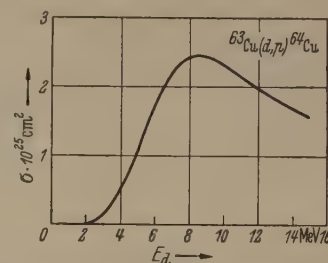
Die beiden oben genannten Verfahren, Zumischung und Aktivierung mit Neutronen, hinterlassen β -Aktivität im ganzen Volumen. Da bei vielen β -aktiven Isotopen der β -Zerfall von durchdringender γ -Strahlung begleitet ist, wird mit zunehmender Schichtdicke des volumaktivierten Probestücks das Verhältnis von β -zu γ -Strahlung immer ungünstiger. Deshalb, und aus anderen unten genannten Gründen sollte die Schichtdicke der aktiven Probe möglichst klein gemacht werden. Meist ist es aber nicht möglich, von Metallen gleichmäßig dünne Schichten ohne wesentliche Strukturstörungen herzustellen.

c) Oberflächenaktivierung mit geladenen Teilchen.

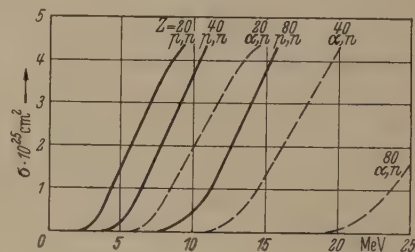
Die Aktivierung einer dünnen Oberflächenschicht ist z. B. möglich, wenn man an der autoradiographisch abzubildenden Legierungskomponente eine Kernreaktion mit geladenen Teilchen passender Energie ablaufen läßt, die zur β -Aktivierung dieser Komponente führt. Infolge des sehr hohen Bremsvermögens der metallischen Probe dringt das auslösende Teilchen nur sehr wenig tief ein; es verliert schon innerhalb eines Bruchteils seiner Reichweite so viel Energie, daß der Wirkungsquerschnitt der Kernreaktion verschwindend klein wird.

Im allgemeinen sind Aktivierungen, die durch (n, γ) -Reaktionen entstehen, auch über (d, p) -Reak-

tionen zu erreichen. Die Wirkungsquerschnitte für Deuteronenenergien um 10 MeV sind relativ hoch und liegen etwa bei $0,5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$, unterscheiden sich für Kerne verschiedener Ordnungszahl aber nur wenig. Für eine selektive Aktivierung ist deshalb nicht möglich. Für autoradiographische Zwecke ist also eine Aktivierung der Probe über (d, p) -Reaktionen nur dann geeignet, wenn sich die Halbwertszeiten der entstehenden aktiven Isotope sehr stark unterscheiden.

Abb. 1. Wirkungsquerschnitt der Reaktion $^{63}\text{Cu} (d, p) ^{64}\text{Cu}$.

Das ist z. B. der Fall bei der Markierung von Cu in Al über die Reaktionen $^{27}\text{Al} (d, p) ^{28}\text{Al}$, $^{63}\text{Cu} (d, p) ^{64}\text{Cu}$ und $^{65}\text{Cu} (d, p) ^{66}\text{Cu}$ entstehen aktive Isotope mit 2,3 m, 12,9 h und 5,2 m Halbwertszeit; schon nach 30 Minuten ist die Al-Aktivität auf weniger als 1% abgeklungen. Die Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts für die Reaktion $^{63}\text{Cu} (d, p) ^{64}\text{Cu}$ von der Deuteronenenergie [3]; im Deuteronenstrahl unseres 1,5 MV-Beschleunigers läßt sich diese Reaktion nicht durchführen.

Abb. 2. Wirkungsquerschnitte für (p, n) - und (α, n) -Reaktionen nach BLATT-WEISSKOPF [3] und S. N. GHOSHAL [4].

Es lassen sich Aktivierungen auch mit Protonen oder mit α -Teilchen über (p, n) - oder (α, n) -Reaktionen erreichen. Die stark von der Ordnungszahl abhängigen Wirkungsquerschnitte für diese Reaktionen ermöglichen zwar selektive Aktivierungen, wie die Abb. 2 veranschaulicht, sind aber für Teilchenenergien unter 2 MeV verschwindend klein.

d) Chemische Oberflächenaktivierung.

Bei allen vorgenannten Aktivierungsverfahren ist man zur autoradiographischen Abbildung auf die β -Aktivität der künstlich aktiven Isotope angewiesen, die durch die verschiedenartigen Kernreaktionen auf dem natürlichen Isotopengemisch der nachzuweisenden Legierungskomponente entstehen. Wie zu erwarten und wie unten gezeigt werden wird, ist das Auflösungsvermögen einer Autoradiographie im allgemeinen ungefähr gleich der mittleren Reichweite der abbildenden Teilchen in der photographischen Schicht. Unter diesem Gesichtspunkt ist dasjenige Aktivierungsverfahren das günstigste, das in einer dünnen Oberflächenschicht eine Komponente mit einer solchen Aktivität markiert, deren mittlere Teilchenreichweite

möglichst klein ist. Gegenüber den vorgenannten Aktivierungsverfahren erlaubt das Verfahren der radiochemischen Oberflächenaktivierung eine Auswahl unter den aktiven Isotopen: hierbei wird einer Phase der Legierung an der angeschliffenen Oberfläche der Probe durch eine chemische Reaktion oder durch Sorption ein fremder radioaktiver Indikator angehängt.

Zur radiochemischen Aktivierung von Kupfer hat RABINOWICZ [5] ein Verfahren angegeben, das sich auch für die Markierung reinen Kupfers in Aluminium eignet: die zu untersuchende Oberfläche wird mit Jodmethyljodid behandelt, dessen Jodatomb durch das instabile aktive ^{131}J markiert ist.

Wir haben folgende andere Methode angewandt: behandelt man Kupfer bei erhöhter Temperatur (0–80° C) mit elementarem weißem Phosphor, so bildet sich an der Oberfläche eine dünne Schicht aus Kupferphosphiden. Aluminium geht solche Verbindungen nur schwer ein, zudem ist Aluminiumphosphid sehr unbeständig, während die Kupferphosphide sehr beständig sind. Auf diese Weise läßt sich Cu mit ^{32}P markieren. Die Radiographie eines Cu-Einschlusses in Aluminium nach diesem Verfahren zeigt Abb. 5. Diese beiden radiochemischen Aktivierungsverfahren sind für die Untersuchung von Al-Cu-Legierungen allerdings nicht geeignet, denn es ist nicht bekannt, wie weit dabei außer Cu, das in den verwertbaren Leichtmetall-Legierungen nicht rein metallisch vorkommt, auch noch andere Phasen aktiv markiert werden.

Schließlich besteht die Möglichkeit, aufgrund der verschiedenen großen Sorption von Wasserstoff an Metallen einzelne Phasen in der Oberfläche einer Legierung selektiv zu aktivieren, indem man sie mit dem instabilen Wasserstoff-Isotop Tritium (^3H) behandelt. Allen anderen künstlichen Isotopen hat Tritium eine verhältnismäßig kleine mittlere Elektronenenergie voraus, so daß bei diesem Aktivierungsverfahren Autoradiographien mit einem Auflösungsvermögen von etwa $1\text{ }\mu$ erhalten werden könnten.

e) Radiographische Abbildung durch spontane Kernreaktionen.

Günstiger als Elektronenstrahlung ist bezüglich der Lokalisierbarkeit einer radioaktiven Einlagerung die Verwendung schwerer Teilchen (Protonen und α -Teilchen) zur radiographischen Abbildung: die Gedächtnisfähigkeit ihrer Bahnspur und ihre definierte und relativ kleine Reichweite lassen eine scharfe Zuordnung zur Quelle zu. Abgesehen von natürlichen α -Strahlern, mit denen eine Oberflächenaktivierung durch chemische Anlagerung möglich ist, kommen auch die aus Kernreaktionen emittierten schweren Teilchen in Frage. Da es sich hierbei um zeitlich spontane Reaktionen handelt, eignen sich nur solche, bei denen die gleichzeitig vorhandene auslösende Strahlung photographisch wenig wirksam ist. Bislang wurde nur über ein solches radiographisches Verfahren berichtet: die Abbildung von Bor in Metallen [3]. Das mit einem dünnen photographischen Film bedeckte Probestück wird mit thermischen Neutronen bestrahlt, die an den Bor-Kernen (n, α)-Reaktionen auslösen. Die emittierten α -Teilchen vermitteln eine radiographische Abbildung hoher Auflösung von der Bor-Verteilung in der Oberfläche des Objekts.

Andere Reaktionen sind möglicherweise (γ, p)-Reaktionen; zur Abbildung der Protonenemission muß eine wenig γ - bzw. elektronenempfindliche photographische Schicht, z. B. ILFORD E 1, verwendet werden. Der Wirkungsquerschnitt des Kern-Photoeffekts ist stark von der Ordnungszahl abhängig und deshalb günstig für den Kontrast zwischen Komponenten verschiedener Ordnungszahl; jedoch ist er niedrig.

2. Autoradiographische Technik.

a) Substrierung des Objekts.

Viele photographische Emulsionen, besonders die für autoradiographische Zwecke benutzten elektronenempfindlichen Schichten wie ILFORD G 5 und KODAK NT 4, zersetzen sich im Kontakt mit unedlen Metallen, besonders mit Aluminium innerhalb sehr kurzer Zeit. Als isolierende Schicht zwischen Objekt und Emulsion genügt eine dünne Kollodium-Folie wenn zur Aufnahme der Radiographie die photographische Platte nur mechanisch auf die Leichtmetalloberfläche aufgepreßt wird. Schwemmt man eine trägerlose Emulsionsschicht (Stripping-Film) auf das Objekt auf oder vergießt geschmolzene Emulsion auf das Objekt, so muß die erforderliche Schicht zwischen Metall und photographischer Emulsion nicht nur die Isolation, sondern auch eine ausreichende Haftung vermitteln. Eine solche Zwischenschicht kann folgendermaßen auf die Metalloberfläche aufgebracht werden:

Das zu substrierende Objekt wird jeweils in die angegebenen Lösungen eingetaucht, danach läßt man die Lösung abtropfen und stellt senkrecht zum Trocknen auf:

1. 3 g Polyvinylchlorid auf 100 ml Butylazetat;
2. 35 ml Kollodiumlösung
+ 165 ml Äther
+ 3 ml Butylazetat;
3. 3 g Substriergelatine auf 500 ml dest. Wasser
+ 5 ml Azeton
+ 1,5 ml NaOH (2 g NaO auf 80 ml Wasser);
4. 2,5 g Substriergelatine auf 500 ml dest. Wasser
+ 0,6 ml NaOH (wie oben).

Auf der so substrierten Metalloberfläche haftet aufgezogener Stripping-Film oder aufgegoßene Emulsion gut bei nicht zu großen Schwankungen von Temperatur und Feuchtigkeit.

b) Aufzieh- und Aufgieß-Verfahren.

Das einfachste Verfahren, um von einem radioaktiven Objekt eine autoradiographische Aufnahme zu machen, besteht darin, eine photographische Platte oder einen Film mechanisch auf das Objekt aufzupressen. Ein Nachteil dieses einfachen Verfahrens ist es, daß zur Entwicklung die photographische Platte wieder vom Objekt abgenommen werden muß und damit die Zuordnung zwischen Objekt und radiographischem Bild verloren geht; es wird nur in den wenigsten Fällen gelingen, zur gleichzeitigen Betrachtung unter dem Mikroskop Objekt und radiographisches Bild aufeinander in genau dieselbe Lage wie bei der Exposition zu bringen. Deshalb werden bei autoradiographischen Untersuchungen zum Aufbringen der photographischen Schicht auf das Objekt meist das Aufzieh- oder das Aufgieß-Verfahren angewandt. Bei beiden Verfahren bleibt die photographische Schicht auch während der Entwicklung auf dem Objekt, so

daß bei der Auswertung gleichzeitig die Oberfläche des Objekts und darüber das radiographische Bild betrachtet werden kann.

Beim Aufzieh-Verfahren wird ein trägerloses Emulsionsblatt, der sog. Stripping-Film verwendet: Stripping-Film kommt für autoradiographische Zwecke als „Autoradiographie Stripping-Film“ für Schwärzungs-radiographie von der Firma KODAK (London), und als „G 5 Stripping-Film“ für Spurenradiographie von der Firma ILFORD in den Handel. Die Verarbeitung von Stripping-Film ist einfach: (zur Verarbeitung von KODAK Autorad. S.-F. siehe auch unter [7]).

Das fertig präparierte Objekt wird in einer Entwickler-schale bei 28° C mit einer 10%igen, filtrierten Lösung von Glycerin in Wasser übergossen, so daß der Flüssigkeitsspiegel des Aufschwemmbades nur wenige mm hoch die Objektoberfläche bedeckt. Nun wird ein Blatt Stripping-Film passender Größe so auf die Oberfläche des Aufschwemmbades gelegt, daß keine Luftblasen unter den Film geraten. Nach einigen Minuten schiebt man das Objekt unter den schwimmenden gequollenen Film und hebt es auf einer Seite so an, daß der Filmstreifen mit seinem einen Ende über eine Kante des Objekts zu liegen kommt. Hebert man nun das Aufschwemmbad ab, so legt sich der Film glatt auf die Objektoberfläche. Der aufgezogene Stripping-Film darf nicht zu schnell getrocknet werden und soll während der ganzen Expositionszeit in einer Atmosphäre von mindestens 80% rel. Feuchte bei einer Temperatur von höchstens 10° C aufbewahrt werden.

Nicht ganz frischer Stripping-Film hat seit seiner Herstellung schon eine beträchtliche Anzahl Elektronenspuren aus der kosmischen Ultrastrahlung registriert. Besonders für autoradiographische Aufnahmen kleiner β -Aktivitäten, wo das entstandene radiographische Bild nach der Anzahl registrierter Elektronenspuren ausgewertet werden muß, wird man aus diesem Grund das Aufgieß-Verfahren anwenden: Im Handel in Form von „Emulsions-Nudeln“ erhältliche Gieß-Emulsion „ILFORD G5, Emulsion in Gel-Form“ wird aufgeschmolzen und auf das präparierte Objekt aufgegossen. Die in den Emulsions-Nudeln bisher registrierten Elektronenspuren werden beim Gießen verwirbelt und treten in der gegossenen Schicht nur noch als schwacher diffuser Schleier in Erscheinung. Aus unseren Erfahrungen beim Vergießen von G 5-Emulsion soll das folgende Rezept angegeben werden; andere Verfahren werden z. B. bei TOWE u. a. [8] beschrieben.

Eine ausreichende Menge Emulsions-Nudeln wird im Wasserbad eines Thermostaten bei 37,5° C aufgeschmolzen und etwa 1:1 mit dest. Wasser verdünnt. Durch ein engmaschiges Drahtnetz können entstandene Blasen zurückgehalten werden. Inzwischen sind die zu begießenden substrierten Objekte auf dieselbe Temperatur vorgewärmt worden. Mit einem geeignet geformten kleinen Löffel wird ein entsprechendes Quantum flüssiger Emulsion auf die Oberfläche des Objekts gegossen und so verteilt, daß sich die Emulsion entlang dem Rand des Objekts rundum gleichmäßig erhebt. Als bald schiebt man das begossene Objekt auf eine gekühlte nivellierte Platte und läßt die Emulsion in diesem Zustand erstarren. Nach einigen Minuten nimmt man das Objekt von der kalten Platte und legt es waagrecht an einen staubfreien Platz zum Trocknen; schnelle Trocknung in bewegter Luft führt zu Druckschleiern in der Emulsion. Während der Expositionszeit muß, wie beim Stripping-Film, darauf geachtet werden, daß weder die photographische Schicht austrocknet, noch durch hohe Temperatur und Feuchtigkeit die registrierten latenten Elektronenspuren starker Regression unterliegen.

c) Expositionszeit.

Bei genügend großer Aktivität des Objekts wird man ein durch Schwärzungen repräsentiertes Bild anstreben. Für diesen Fall gibt das von W. W. WAIN-

WRIGHT u. a. [9] angegebene Diagramm zur Ermittlung der Expositionszeit aus der mit dem Zählrohr gemessenen Anfangsaktivität und ihrer Halbwertszeit einen guten Anhaltspunkt.

In vielen Fällen reicht die Aktivität des Objekts auch bei längsten Expositionszeiten nicht zur Erzeugung von ausreichenden, unter dem Mikroskop erkennbaren Schwärzungen aus. Bei Verwendung von sog. Kernspur-Emulsionen, in denen jede Elektron einzeln durch eine Spur registriert wird, ist es trotzdem noch möglich, durch eine mikroskopische Auszählung des Reliefs der Elektronenspuren Häufigkeit über der Objektoberfläche ein autoradiographisches Bild von der Verteilung der Aktivität zu gewinnen. Die Expositionszeit sollte erfahrungsgemäß bei der Aufnahme einer solchen, spurenradiographisch auszuwertenden Abbildung die Dauer eines Monats nicht überschreiten.

d) Entwicklung.

Die für autoradiographische Aufnahmen verwendeten Kernspur-Platten werden in der üblichen Weise entwickelt. Bei der Entwicklung von aufgezogenem Stripping-Film oder aufgegossener Emulsion wird zweckmäßigerweise so verfahren:

Nachdem das Objekt zusammen mit der photographischen Schicht langsam „akklimatisiert“ worden ist, wird es bei 20° ohne Bewegung in einem Entwickler mit möglichst niedrigem pH-Wert entwickelt. Eine geeignete gebrauchsfertige Entwicklerlösung ist z. B.

3 g Amidol
50 g Natriumsulfit krist. Wasser auf 1 l.

Die Entwicklungszeit beträgt bei Schichtdicken bis zu 25 μ , etwa 15 Min., 25 Min. bei 50 μ . Beim Fixieren in neutralen Fixierbad und beim Wässern muß vor allem darauf geachtet werden, daß die photographische Schicht keinem raschen Temperaturwechsel ausgesetzt und nur wenig bewegt wird.

3. Geometrisches Auflösungsvermögen von β -Autoradiographien.

Im folgenden soll das Auflösungsvermögen autoradiographischer Aufnahmen von einfachen radioaktiven Quellverteilungen untersucht werden, die in Abbildungen eingebettet sind (vgl. auch [10, 11 und 12]). Das autoradiographische Bild einer solchen Quellverteilung wird in einer photographischen Kernspur-Schicht durch eine Häufigkeitsverteilung von Elektronenspuren repräsentiert; es ist deshalb naheliegend, das Auflösungsvermögen der Abbildung als die Halbwertsbreite dieser Häufigkeitsverteilung zu definieren. Die Definition gilt jedoch nur in den Fällen, in denen die gesamte Anzahl der von der Quelle emittierten Elektronen so groß ist, daß die, durch den statistischen Fehler der Häufigkeitsverteilung bedingte Unschärfe der Abbildung (statistisches Auflösungsvermögen) klein ist gegen die Halbwertsbreite der Verteilung. Über die Auswertung von Autoradiographien kleiner Aktivitäten und über den Zusammenhang zwischen der Aktivität des Objekts und dem statistischen Auflösungsvermögen berichtete G. RIEDER [10, 11]. Bei den vorliegenden Untersuchungen standen ausreichende Aktivitäten zur Verfügung, so daß der statistische Fehler der durch spurenradiographische Auswertung gewonnenen Häufigkeitsverteilungen von Elektronenspuren klein gehalten werden konnte.

Das so definierte Auflösungsvermögen hängt vor allem von der „Geometrie“ der Anordnung ab, wie

etwa von der Tiefenausdehnung der Quelle, vom Schwächungskoeffizienten des umgebenden Mediums (Al), der Dicke der Isolationsschicht und der Dicke der photographischen Schicht. Außerdem z. B. auch von den Streukoeffizienten für β -Strahlung im Objekt und in der phot. Schicht und von den Eigenschaften der phot. Schicht.

Um einen Vergleich ausgezählter Elektronen-Häufigkeitsverteilungen mit berechneten Verteilungen zu ermöglichen, beschränken sich die folgenden Untersuchungen auf radiographische Aufnahmen von einfachen Quellverteilungen in Al-Testobjekten.

a) Volumaktivierte, ebene senkrechte Lamelle.

Bei der Aktivierung mit thermischen Neutronen und beim Zumischungsverfahren ist der autoradiographisch nachzuweisende radioaktive Bestandteil nicht nur in der Oberfläche, sondern im ganzen Volumen der Probe verteilt. Das führt dazu, daß sich auch Strahlung aus Bereichen größerer Entfernung von der phot. Schicht und damit aus Bereichen ungünstiger geometrischer Abbildungsbedingungen nach Maßgabe des für diese Strahlung geltenden Schwächungsgesetzes an der Abbildung beteiligt. Gelingt es, das Objekt wesentlich dünner zu machen als es der Reichweite der abbildenden Strahlung entspricht, dann wird dadurch die Schärfe der autoradiographischen Abbildung vergrößert. Anderenfalls begrenzt die Elektronenreichweite die Tiefenausdehnung derjenigen Oberflächenschicht, die sich an der Abbildung noch beteiligt.

Es soll deshalb eine volumaktivierte, ebene senkrechte Quelle bei Reichweitenbegrenzung näher untersucht werden. Für diesen einfachen Fall läßt sich die Elektronen-Häufigkeitsverteilung in der phot. Schicht unter Annahme eines exponentiellen Schwächungsgesetzes berechnen, wie an anderer Stelle gezeigt wird [13]. Mit der mathematischen Behandlung verschiedener Anordnungen hat sich u. a. auch G. RIEDER [10] befaßt. Zur experimentellen Ermittlung der Elektronen-Häufigkeitsverteilung über dem Modell einer ebenen senkrechten Quelle wurde eine dünne senkrechte Cu-Folie in Aluminium mit thermischen Neutronen aktiviert. In die Abb. 3 sind die berechnete und die experimentell ermittelte Verteilung eingetragen. Die Halbwertsbreite der berechneten Verteilung beträgt 100μ , die der ausgezählten 150μ , wenn man die gemessene Halbwertsbreite um die Dicke der Cu-Folie vermindert im Sinn einer Reduktion auf eine unendlich dünne Lamelle. Das so ermittelte, relativ schlechte Auflösungsvermögen ist u. a. durch den im Vergleich zu anderen Metallen verhältnismäßig kleinen Schwächungskoeffizienten des Aluminiums bedingt. Dadurch wirken noch Tiefenbereiche schlechter geometrischer Abbildungsbedingungen mit, die sich bei schwereren Metallen nicht mehr an der Abbildung beteiligen.

b) Volumaktivierte, ebene schräge Lamelle.

Ergänzend wurde die Häufigkeitsverteilung von Elektronenspuren über einer 60° -schrägen, ebenen ^{64}Cu -Lamelle in Al ausgezählt. Abb. 4 zeigt die Häufigkeitsverteilung über einer 50μ dicken Cu-Folie, die unter 60° in Al eingebettet ist.

Der Vergleich der Abb. 3 und 4 hinsichtlich des Anstieges über der 90° -Kante in Abb. 3 und über der spitzen 30° -Kante in Abb. 4 zeigt, daß eine Verminderung der Quellschichtdicke das Auflösungsvermögen verbessert: aus Abb. 4 ist zu entnehmen, daß die β -Autoradiographie einer sehr dünnen ^{64}Cu -Quelle in Al ein Auflösungsvermögen (Halbwertsbreite einer entsprechenden symmetrischen Verteilung) von 60μ erwarten läßt. Das entspricht etwa der mittleren Reichweite von ^{64}Cu -Elektronen in der phot. Emulsion.

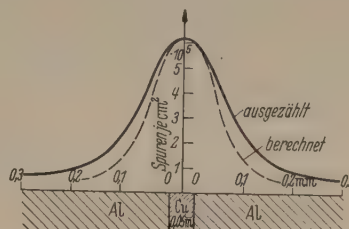


Abb. 3. Berechnete und spurenradiographisch ausgezählte Elektronen-Häufigkeitsverteilung über einer ^{64}Cu -Lamelle in Aluminium. (ILFORD G 5, 25μ Gießemulsion, 5μ Isolationsschicht.)

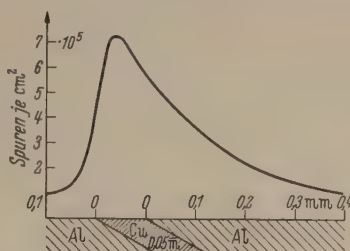


Abb. 4. Spurenradiographisch ausgezählte Elektronen-Häufigkeitsverteilung über einer 60° -schrägen ^{64}Cu -Lamelle in Al. (ILFORD G 5, 25μ Gießemulsion, 5μ Isolationsschicht.)

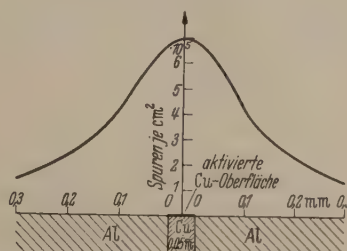


Abb. 5. Spurenradiographisch ausgezählte Elektronen-Häufigkeitsverteilung über einer mit ^{32}P oberflächenaktivierten Cu-Lamelle in Al. (ILFORD G 5, 50μ Stripping-Film, 5μ Isolationsschicht.)

c) Oberflächenaktivierte, ebene senkrechte Lamelle.

Um die Beteiligung tieferer Schichten an der radiographischen Abbildung zu verhindern, und um das Verhältnis von β - zu γ -Strahlung zu verbessern, wurde in einem der Testobjekte die Cu-Lamelle durch das oben beschriebene Verfahren der chemischen Oberflächenaktivierung von Cu in Al mit ^{32}P aktiviert. Die Auszählung der Elektronenspuren, die in den auf das Testobjekt aufgezogenen Stripping-Film eintreten, ergab die in Abb. 5 gezeigte Häufigkeitsverteilung. Die Halbwertsbreite der ausgezählten Verteilung beträgt 230μ , wenn man die Dicke der Cu-Folie zur Reduktion auf eine unendlich dünne Quelle abzieht. Diese Halbwertsbreite entspricht etwa der mittleren Reichweite von ^{32}P -Elektronen in der phot. Emulsion.

d) Aktive Halbebene.

Eine auf die oben genannte Weise mit ^{32}P radiochemisch aktivierte dünne Cu-Folie wurde auf eine Kernspur-Platte aufgelegt unter Zwischenlage einer sehr dünnen Kollodium-Isolationsfolie und verschiedenen dicker Al-Absorberschichten. Für dieses Modell einer aktiven Halbebene hinter verschieden dicker Absorberschicht läßt sich die Häufigkeitsverteilung von Elektronenspuren über der Kante der Halbebene berechnen [13]. In der Abb. 6 sind einige der ausgezählten Häufigkeitsverteilungen mit den entsprechenden berechneten Wendetangenten eingetragen. Für Absorberschichten dünner als $300\ \mu$ stimmt das Ergebnis der Rechnung mit dem der spurenradiographischen Auswertung nicht überein.

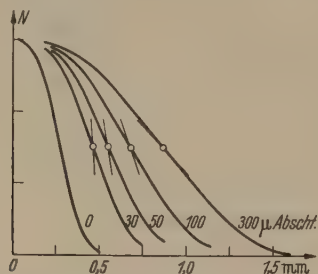


Abb. 6. Häufigkeitsverteilung über der Kante einer aktiven Halbebene bei verschiedenen Absorberschichtdicken. Die entsprechenden berechneten Wendetangenten sind zum Vergleich eingezeichnet.

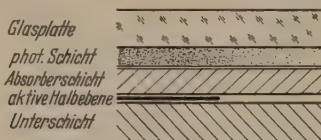


Abb. 7. Anordnung zur Messung der Häufigkeitsverteilung von Elektronenspuren über einer aktiven Halbebene.

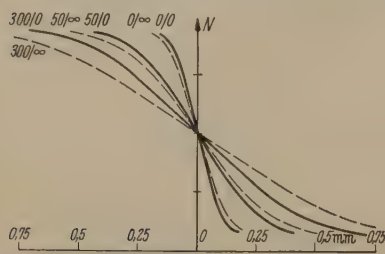


Abb. 8. Einfluß der Rückdiffusion auf die Häufigkeitsverteilung über einer aktiven Halbebene. An den Kurvenzügen ist jeweils die Dicke der Absorberschicht (0, 50 und $300\ \mu$) und die der Unterschicht (0 und ∞) angegeben.

Auch bei den vorhergehenden Untersuchungen an der ebenen schrägen Lamelle über deren spitzer Kante, vor allem aber über der oberflächenaktivierten Quelle wäre nach der Rechnung ein viel steilerer Anstieg der Häufigkeitsverteilungen und damit ein viel besseres Auflösungsvermögen zu erwarten. Es erhebt sich die Frage, wodurch das praktisch erreichbare Auflösungsvermögen in diesen Fällen begrenzt ist.

e) Grenzen des praktisch erreichbaren Auflösungsvermögens.

Die annähernde Gültigkeit eines exponentiellen Schwächungsgesetzes für β -Strahlung, wie es den berechneten Häufigkeitsverteilungen zugrunde liegt, bezieht sich auf eine Anordnung, bei der sich der Absorber zwischen β -Strahler und Elektronen-Detektor befindet. Bringt man hinter der Quelle auch eine

Absorberschicht an, wie es z. B. bei oberflächenaktivierten dicken Objekten der Fall ist, so wird durch die Rückdiffusion in dieser „Unterschicht“ die Zahl der durch die Vorderseite austretenden Elektronen merklich erhöht. Um den Einfluß der Rückdiffusion auf die Schärfe autoradiographischer Abbildungen zu untersuchen, wurden über der Kante einer ^{32}P -aktiven Halbebene Häufigkeitsverteilungen bei verschiedenen „Absorberschicht-Dicken“, mit und ohne „Unterschicht“ ausgezählt. Die Abb. 7 zeigt die Anordnung der Schichten. Einige der ausgezählten Häufigkeitsverteilungen sind in der Abb. 8 aufgetragen; der Einfluß der Rückdiffusion auf die Schärfe einer autoradiographischen Abbildung ist merklich, aber nicht groß.

Weiter wird in der Rechnung vorausgesetzt, daß in der phot. Schicht nur solche Elektronen registriert werden, die von dem radiographisch nachzuweisenden β -Strahler emittiert wurden. Wird aber außerdem γ -Strahlung emittiert, so entstehen im Objekt und in der phot. Schicht sekundäre Elektronen, deren Bahnspuren anderen Orts β -Emission vortäuschen. Bei dicken Objekten kann die Summierung der durchdringenden γ -Strahlung für das Verhältnis von β - zu γ -Strahlung sehr ungünstig werden.

Schließlich wurde vorausgesetzt, daß bei der spurenradiographischen Auswertung jeder registrierten Elektronenspur ein definierter Ort zugeordnet werden könne, an welchem das Elektron aus dem Objekt kommend in die phot. Schicht eingetreten ist. Es hat sich jedoch bei allen ausgeführten β -Autoradiographien erwiesen, daß selbst bei sorgfältigster Auszählung eine solche Zuordnung nicht möglich ist. Die Bahnspuren der Elektronen sind stark gekrümmt, Anfang und Ende sind meist nicht unterscheidbar und oft verlassen die Spuren die phot. Schicht wieder. Infolgedessen ist die spurenradiographische Auswertung einer β -Autoradiographie hinsichtlich der Lokalisierung der Elektronenspuren mit einer Unsicherheit von der Größenordnung der mittleren Elektronenreichweite behaftet, wenn man nicht den Einfluß der Elektronenstreuung in Objekt und phot. Schicht dadurch verringern kann, daß man die Dicke von Objekt und phot. Schicht klein gegen die mittlere Elektronenreichweite in Objekt und Emulsion macht. Da in einer solch dünnen phot. Schicht aber keine zusammenhängenden Spuren mehr registriert werden können, ist eine spurenradiographische Auswertung nicht mehr möglich; es muß also in diesem Fall die Aktivität des sehr dünnen Objekts so groß sein, daß in der dünnen phot. Emulsion noch erkennbare Schwärzungen entstehen.

Zusammenfassung.

Der erste Teil dieser Arbeit befaßt sich mit der Leistungsfähigkeit der autoradiographischen Methode bei der Untersuchung von Leichtmetall-Legierungen.

Es werden Verfahren zur Aktivierung des autoradiographisch abzubildenden Objekts geschildert und Rezepte zur Präparation von Objekt und phot. Emulsion angegeben.

Das Auflösungsvermögen ist sowohl bei spurenradiographischer als auch bei schwärzungsradiographischer Auswertung von der Größenordnung der mittleren Reichweite der emittierten β -Strahlung in der phot. Schicht, so daß im allgemeinen Strukturen unter $100\ \mu$ Ausdehnung nicht aufgelöst werden können.

gegebenenfalls muß zur Verringerung der γ -Strahlung die Dicke des Objekts reduziert werden. β -Autoradiographien höheren Auflösungsvermögens als es der Elektronenreichweite entspricht, können von Strukturen in Leichtmetall nur dann erhalten werden, wenn die Dicke des Objekts und der photoelektrischen Lichtkleinigkeit gegen die mittlere Reichweite der β -Strahlung in Objekt und Emulsion gemacht werden können. Berechnungen von G. RIEDER [10] lassen in diesem Fall ein Auflösungsvermögen in der Größenordnung der Objektdicke erwarten.

Literatur. [1] TRILLAT, J. J.: Journ. appl. Phys. 19, 844 (1948). — [2] MÖLLENSTEDT, G.: Optik 10, 192 (1953). — [3]

BLATT-WEISSKOPF: Theoret. Nuclear Physics, New York 1952. — [4] GHOSHAL, S. N.: Phys. Rev. 80, 939 (1950). — [5] RABINOWICZ, E.: Nature 170, 1029 (1952). — [6] HILLERT, M.: Nature 168, 39 (1951); FARAGGI, KOHN u. a.: Compt. Rend. Ac. Sc. Paris 235, 714 (1952). — [7] MICHAEL, LEAVITT u. a.: Journ. appl. Phys. 22, 1403 (1951). — [8] TOWE, GOMBERG u. FREEMANN: Nucleonics 13/1, 54 (1955). — [9] WAINWRIGHT, W. W.: Nucleonics 12/1, 19 (1954). — [10] RIEDER, G.: Diplomarbeit Stuttgart 1952. — [11] RIEDER, G.: Naturwiss. 41, 421 (1954). — [12] GROSS, BOGOROCH, NADLER u. LEBLOND: The American Journal of Roentgenology and Radium Therapy, LXV, 420 (1951). — [13] BRAUN, W.: Dissertation Stuttgart 1955.

Dr. WOLFGANG BRAUN,

Hochspannungslaboratorium Hechingen des Max-Planck-Instituts für Physik der Stratosphäre.

Die Lichtemission von Hochvakuumgasentladungen.

VON KARL HANS REISS.

Mit 8 Textabbildungen.

(Eingegangen am 25. März 1955.)

Einleitung.

Zur Analyse von hochverdünnten Gasen (10^{-3} Torr) verwendet man in der Regel die heute weit durchentwickelten Methoden der Massenspektroskopie [z. B. 6]. Der Aufwand eines Massenspektrometers ist für technische Anwendungen jedoch manchmal zu groß. Daher sei im folgenden die Frage diskutiert, ob nicht auch optisch-spektroskopische Verfahren in gewissen Fällen mit Vorteil angewendet werden können.

Wegen der sehr geringen Gasdichte ($< 10^{-9}$ g/cm³) scheint eine Absorptions-Spektroskopie von vornherein wenig aussichtsreich. Ein Versuch, mit Hilfe der UV-Absorption von Benzoldampf, Undichtheiten zu finden [16], führte daher auch nur auf recht bescheidene Empfindlichkeiten.

Anders steht es mit der Emissionsspektroskopie. Bekanntlich ist es möglich, durch Anwendung von Magnetfeldern Ionisationsmanometer mit kalter Kathode zu bauen, die bis zu Drucken von 10^{-8} Torr anliegen. Auch in der praktischen Hochvakuumtechnik ist es üblich, aus der Farbe der Gasentladung auf die Reinheit der Apparatur, Gasabgabe usw. zu schließen. Es liegt also nahe, dieses Leuchten mit entsprechend lichtstarken Apparaturen zu analysieren. Wenn eine spektroskopische Methode, wie sie auch im Verlauf des amerikanischen Atomenergieprogramms [4] versucht wurde, nicht zu weiteren Ergebnissen führte, lag dies wohl nur zum Teil an den Schwierigkeiten durch die Gasauflösung. Durch die Entwicklung von leistungsfähigen Massenspektrometern waren vielmehr die wichtigsten Aufgaben für die amerikanischen Verhältnisse gelöst.

Die folgenden Untersuchungen zeigen, daß die optische Methode nicht zu Recht in den Hintergrund treten ist, daß sie sogar mit verhältnismäßig bereitgestellten apparativen Mitteln möglich ist und in verschiedenen technischen — wichtigen Fällen brauchbare Anwendungen ermöglicht.

Lichtquellen.

An die Lichtquelle einer Apparatur zur optischen Gasanalyse sind folgende Forderungen zu stellen:

1. Hohe Lichtausbeute.
2. Anregung im gesamten Druckbereich von 10^{-3} bis $< 10^{-7}$ Torr.
3. Konstanter Betrieb, d. h. möglichst geringe Schwankungen des Entladungslichtes.
4. Kein Fremdlicht, z. B. durch Glühkathoden oder Glasfluoreszenz.
5. Keine Veränderung der Gaszusammensetzung durch die Entladung.

Bis jetzt ist noch keine Lichtquelle bekannt, die allen diesen Forderungen genügt. Die Ionenquellen mit Hochfrequenzbetrieb [7, 9] oder Elektronenpendelung [10] brennen nur in einem beschränkten Druckbereich. Ionisationsmeter mit heißer Kathode scheiden aus, da sie zu hohes Rauschen im Lichtempfänger verursachen. Man könnte sich Magnetron-ähnliche Anordnungen vorstellen, deren Glühkathodenlicht abgeschirmt ist und bei denen die Elektronen im feldfreien Raum umlaufen, die entstehenden Ionen würden dann nur geringe Geschwindigkeiten erhalten. Dadurch wäre die Gasabsorption beschränkt. Bisher war es nicht möglich, solche Anordnungen mit einer hinreichenden Lichtausbeute zu bauen. Daher verbleiben als Lichtquellen zur Zeit nur die Ionisationsmanometer mit kalter Kathode, die allerdings eine erhebliche Getterwirkung aufweisen, da ja die Ionen im elektrischen Feld entstehen und mit hoher Geschwindigkeit auf die Kathode aufprallen. Man kann aber solche Ionisationsmanometer unter bestimmten Bedingungen mit Wechselspannungen modulieren. Die Ausbeute an Wechsellicht ist nur von der Höhe der Wechselspannung abhängig, während die Gleichspannung auf einen Mindestwert, der zur Aufrechterhaltung der Entladung nötig ist, herabgesetzt werden kann. Die Getterwirkung ist dann von der Größe des mittleren Stromes abhängig und somit erheblich geringer als bei reinem Gleichstrombetrieb.

Eine Lichtquelle von guter Konstanz und Ausbeute stellt das bekannte Penning-Manometer mit zylindrischer Anode und flächenförmigen Kathoden dar. Die Anode wird in der Mitte mit einer Bohrung von etwa 6 mm \varnothing versehen, durch die das Licht austreten kann. Als Elektrodenmaterial eignen sich Molybdän

und nichtrostender Stahl. Wird die Entladung längere Zeit bei Drucken über 10^{-5} Torr betrieben, so zerstäuben die Kathoden. Der entstehende Belag auf der Glaswand ist lästig, weil man seine Entstehung in der lichtdichten Apparatur nur indirekt beobachten kann. Aluminium als Kathodenmaterial zerstäubt wesentlich weniger, gibt jedoch unregelmäßige Schwankungen der Lichtintensität und neigt beim Belüften zur Hydroxydbildung.

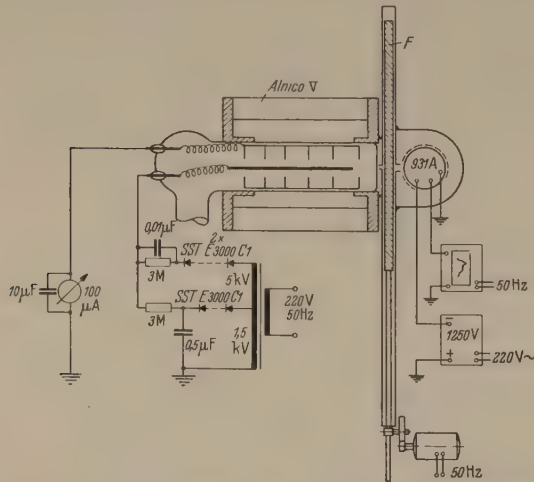


Abb. 1. Entladungsröhre, Spektralapparat und Lichtempfänger.
Abmessungen der Elektroden: Kathode 26 mm \varnothing Molybdän;
Bohrungen 8 mm \varnothing Molybdän, Anode 1,5 mm \varnothing Molybdän; Magnetfeld
ca. 1200 Oerstedt; F = Interferenz-Verlauf-Filter Veril S 200.

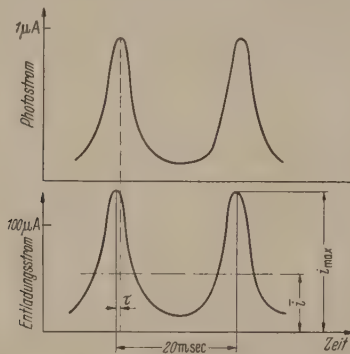


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf von Entladungsstrom und Photostrom
bei 10^{-5} Torr Luft. Die Verzögerung τ ist dem Druck umgekehrt proportional
und beträgt bei 10^{-6} Torr etwa 10 msec.

Noch geeigneter als die Penning-Entladung ist die Entladung zwischen zylindrischen Elektroden mit longitudinalem Magnetfeld, wie sie von KLEMPERER, K. HAEFER [12] und BECK-BRISBANE [15] angegeben wurde. Bei dieser Anordnung kann das Licht in axialer Richtung entnommen werden. Dadurch erhält man hohe Ausbeuten. Die Gefahr der Verspiegelung des Fensters ist gering. Allerdings müssen die Elektroden so ausgebildet werden, daß keine Glasfluoreszenz entstehen kann. Abb. 1 zeigt ein Beispiel. Die Elektroden bestehen aus Molybdän. Die Mindestgleichspannung im Betrieb ist 2 kV. Maximal können etwa 7 kV angelegt werden. Die Stromspannungskennlinie verläuft steil, so daß beim Anlegen von Wechselspannung starke Lichtimpulse entstehen. Abb. 2 zeigt die Kurvenform der Lichtimpulse für den normalen Betriebsfall.

Spektralapparat und Lichtempfänger.

Die außerordentlich geringe Lichtintensität der Hochvakuumentladung erlaubt natürlich keine sehr

hohe Auflösung. Zur Trennung der Linien und Banden genügt aber schon ein $A = \lambda/\lambda\Delta$ von etwa 50, wie mit einem Interferenz-Verlauf-Filter der Fa. Scho Typ Veril S 200, erzielt werden kann. Dieses Filter ist ein Glasstreifen von 20 cm Länge, der mit einer keilförmigen Filterschicht mit gleichmäßigsteigender Wellenlänge bedeckt ist.

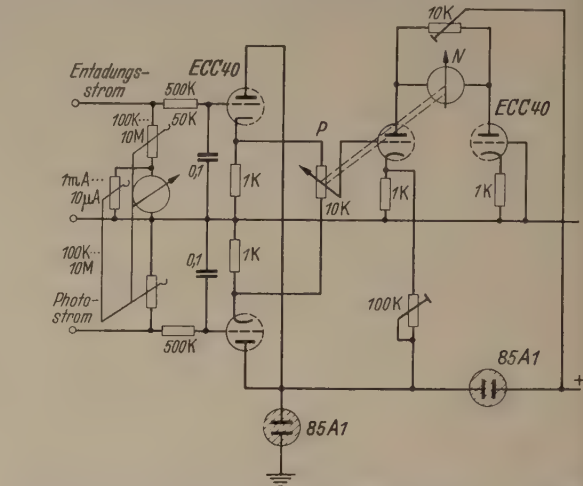


Abb. 3. Schaltung zur druckunabhängigen Registrierung mit Gleichlicht. Der Nullmotor N verstellt das Potentiometer P eines nicht gezeichneten Schreibgeräts, so daß die Einstellung dem Verhältnis $\frac{\text{Entladungsstrom}}{\text{Photostrom}}$ proportional ist.

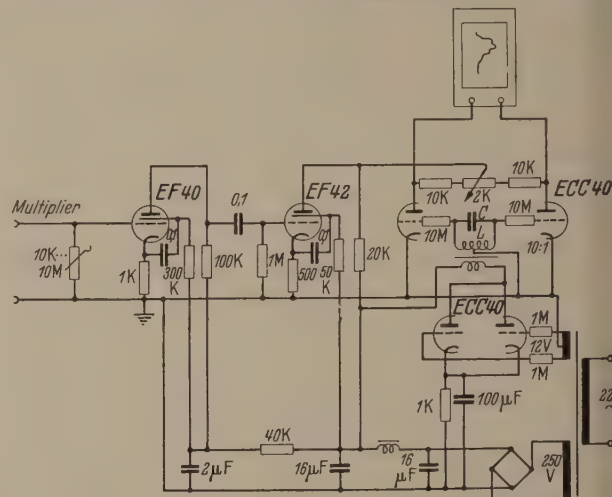


Abb. 4. Schaltung eines Verstärkers mit 100 Hz Synchron-Gleichrichtung. Der Kreis LC ist auf 100 Hz abgestimmt.

längengemaximaler Durchlässigkeit versehen ist — wie in einem lichtdichten Leichtmetallgehäuse gefüllt und mit einem Synchronmotor mit Zahnstange etwa 7 min vor einem Spalt von 2 mm Breite vorbeigezogen. Die maximale Durchlässigkeit beträgt 40 bis 46% und ändert sich etwas mit der Wellenlänge, insbesondere treten an den beiden Stoßstellen der Filtergläser Sprünge in der Durchlässigkeit auf, die bei der Auswertung der Spektren berücksichtigt werden müssen.

Als Lichtempfänger wurde wahlweise ein Röntgen-Multiplier 931 A oder 6217 verwendet, die mit einer konstanten Spannung von 1250 bzw. 875 V betrieben wurden. Die Multiplier-Röhre wurde außen mit einer Hydrocollag-Belag versehen, der auf Kathodenpotential gelegt wurde. Dadurch konnten die Dunkelströme auf unmerkliche Beträge herabgesetzt werden.

Lichtquelle, Spektralapparat und Lichtempfänger wurden lichtdicht aneinander angeschlossen.

Schaltungstechnik.

Die Photoströme des Multipliers sind bei Anwendung des oben beschriebenen Spektralapparates etwa 10^{-3} bis 10^{-2} des Entladungsstromes. Es hat sich gezeigt, daß Entladungsstrom und Photostrom einander über einen sehr weiten Druckbereich proportional sind, sowohl bei der Gleichstromentladung als auch bei der modulierten Entladung. (Im letzteren Fall muß allerdings der kapazitive Strom über die Entladungsröhre mit Hilfe einer Brückenschaltung wegkompensiert werden.) Daher ist eine druckunabhängige Registrierung möglich, sofern man eine Schaltung nach Art der Abb. 3 nimmt. Abb. 4 zeigt eine Schaltung für die Registrierung mit Wechsellicht, wobei die Lichtquelle mit 50 Hz (Netzfrequenz) moduliert wird. Eine ähnliche Schaltung wird auch angewendet, um mechanisch erzeugtes Wechsellicht zu messen.

Hochvakuumapparatur.

Die Versuche wurden mit einer Gasapparatur ausgeführt. Vor der Entladungsröhre lag eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle. Die Gase wurden über ein verstellbares künstliches Leck in die Apparatur vor der Kühlfalle eingelassen und gleichzeitig eingepumpt. Das Leck bestand aus einem Platindraht von 0,5 mm Ø, der in Hartglas 2877^{III} eingeschmolzen wurde und durch zwei Durchführungen beheizt werden konnte. Im kalten Zustand betrug die Durchlässigkeit 10^{-5} l · Torr/sec., im geheizten ca. 10^{-3} l · Torr/sec.

Spektren technischer Gase und Dämpfe.

Abb. 5 gibt einige der aufgenommenen Spektren wieder. Zunächst wurde die Strahlung eines W-Glühlämpchens registriert. Die Faden-temperatur betrug 2300° K. Die aus-gezogene Kurve zeigt den Verlauf des Photostroms, der sich aus der Strahlung des grauen Körpers und der spektralen Empfindlichkeit des Multipliers ergibt, während die gestrichelte Kurve tatsächlich registriert wurde. Die Abweichungen sind gering und auf die oben erwähnten Fehler des Spektralapparates zurückzuführen.

Die Kurve darunter ist das Spektrum von Luft. Man erkennt die charakteristischen Maxima im Blau und Grün; die roten Banden, die dem Auge den Stickstoffanteil verraten, sind nur sehr schwach ausgeprägt. Die Deutung des Stickstoffspektrums ist nicht unbedingt sicher. Vermutlich handelt es sich um die negativen N_2^+ -Banden.

Ferner ist noch eine deutliche Stufe bei 520 mμ vorhanden, die durch den Durchlässigkeitssprung des Filters an der gleichen Stelle verschärft erscheint und auf die CO-Bande 519,8 mμ zurückzuführen sein dürfte. Eine weitere auf CO hindeutende Bande liegt bei 3,5 mμ. Es ist anzunehmen, daß die CO-Emission

durch in der Apparatur vorhandene Gasreste (die Elektroden wurden nicht ausgeheizt, nur mit Argon abgestäubt) entsteht.

Betrieibt man die Entladung mit gereinigtem Wasserstoff, so verschwinden die Stickstoffbanden vollständig (Abb. 5c). Eine schwache Andeutung von CO-Emission bleibt übrig. Das Spektrum ist wenig ausgeprägt, so daß eine genaue Analyse unmöglich ist. Die Stromstärke der Entladung beträgt nur ein Fünftel derjenigen von Luft bei gleicher Leckgröße. Wegen des kleineren Strömungswiderstandes des Wasserstoffes ist der Druck in der Apparatur höher,

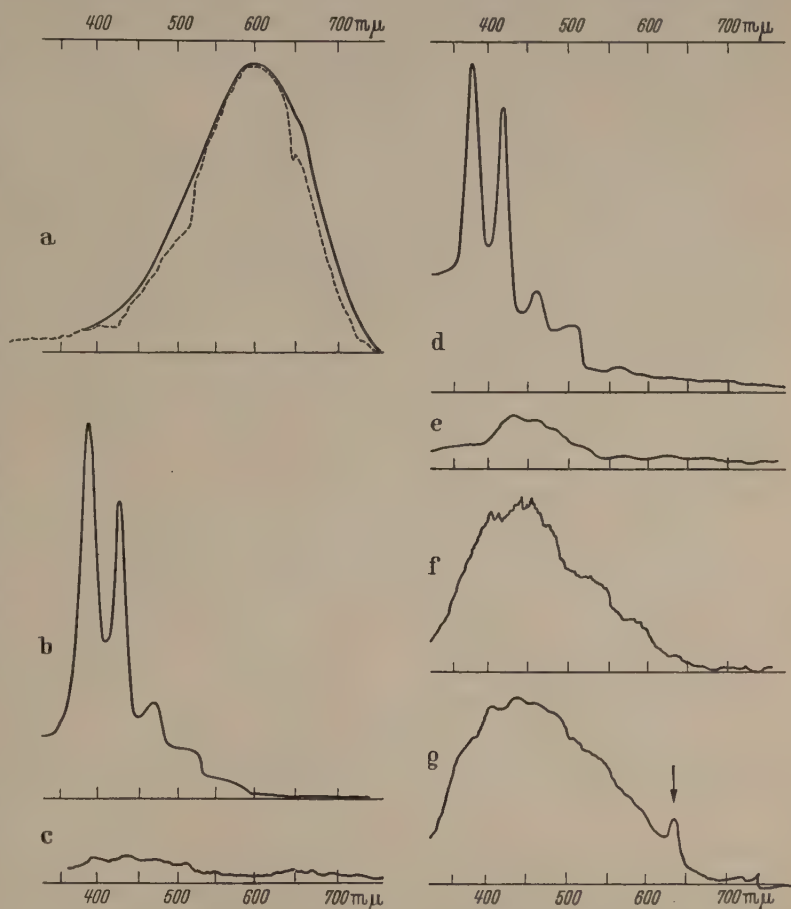


Abb. 5. Das Spektrum eines Glühlämpchens von 2300° K, registriert mit Veril S 200 und RCA 6217. — berechnet; gemessen; b) Spektrum von Luft $1 \cdot 10^{-5}$ Torr Penning-Gleichstrom-Entladung, Al-Elektroden, 50 μA; c) Spektrum von H_2 Leckgröße wie bei b) 10 μA; d) Spektrum von 80% N_2 + 20% H_2 50 μA; e) Spektrum von Argon 99,9% 70 μA; f) Glasfluoreszenz durch Streuelektroden 5 μA (Photostrom gegenüber 5a bis e 20-fach verstärkt); g) wie 5f, aber mit Spuren von Fettdämpfen (Apiezonfett).

solange die Entladung nicht brennt. Wegen des geringeren Ionisierungsquerschnittes des Wasserstoffmoleküls im Vergleich zum Stickstoff entstehen weniger Ladungsträger. Außerdem wird Wasserstoff stark gegettert. Auffallend ist das vollständige Fehlen der Balmerreihe.

Um sicher zu gehen, daß nicht etwa der Mangel an Ladungsträgern dieses Fehlen vorgetäuscht hat, wurde auch eine Mischung von Stickstoff und Wasserstoff (20%) untersucht. (Abb. 5d.) Auch hier fehlt die Balmerreihe. Die Stickstoffbanden haben nahezu dieselbe Intensität wie bei Luft. Man kann aus dem Ausbleiben der Wasserstoffatomlinien schließen, daß das einströmende Gas in der Entladung elektrisch gereinigt wird, wobei H_2 (und O_2) fast vollständig verschwinden. Werden größere wasserstoffhaltige Mole-

küle in der Entladung zersetzt, so findet man wenigstens die $H\alpha$ -Linie. Siehe Abb. 5g.

Eine Entladung in reinem Argon (99,9%) brennt, wie Abb. 5e zeigt, wesentlich lichtschwächer als eine Entladung in Luft, obwohl bei gleicher Leckgröße die Entladungsstromstärke höher ist. Man findet ein breites Kontinuum, mit einer Andeutung der CO -Bande und eine etwas angestiegene Rotintensität. Argonlinien lassen sich nicht identifizieren. Auch bei

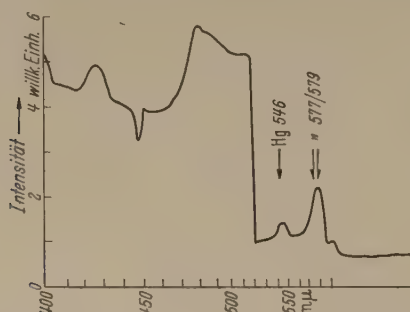


Abb. 6. Quecksilberspektren. Die Kühlfalle wurde 10 min nach dem Einschalten der Hg-Pumpe mit flüssiger Luft beschickt, das Spektrum 20 min später aufgenommen. Multiplier 931 A $2\mu A$ Gleichstromentladung.

gesteigertem Auflösungsvermögen, wie man es mit einem in Längsrichtung des Filters mit 50 Hz schwingenden Spalt erzielen kann, wenn man den verstärkten Potostrom mit 100 Hz gleichrichtet, also zweimal differenziert, läßt sich keine Linie isolieren.

Bei einem Gegenversuch mit etwas geänderteter Entladungsröhre entstand Glasfluoreszenz, die bei dem verwendeten Glas 1447^{III} im Blau liegt (Abb. 5f). Diese Erscheinung muß natürlich vermieden werden, da sie die Spektren verwischt. Die Versuchsröhre war

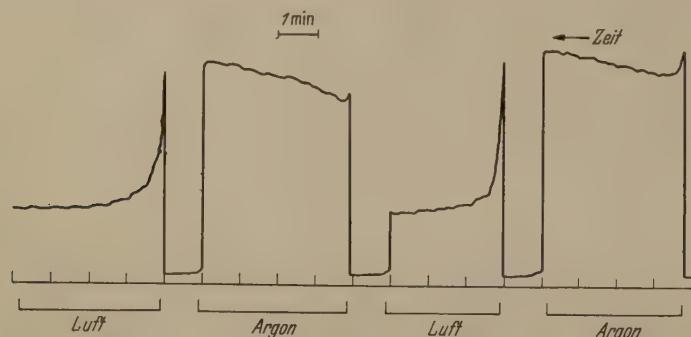


Abb. 7. Wechselweise Absorption und Desorption von Luft und Argon bei hohem Druck. ($3 \cdot 10^{-5}$ Torr). Registriert ist der Ausschlag des Nullinstrumentes eines Flimmerphotometers mit BG 12 und OG 3 als Farbgläsern. Gleichstromentladung.

zuerst mit einem mit Apiezonzfett S (Leybold) gefetteten Schliff mit der Kühlfalle verbunden. Die Fettdämpfe, deren Dampfdruck bei Zimmertemperatur unmeßbar klein ist, machen sich durch die bereits erwähnte $H\alpha$ -Linie bemerkbar. Es sei ausdrücklich erwähnt, daß der Schliff weit außerhalb der Reichweite von Streuelektroden und auf Zimmertemperatur war. Diese Beobachtung erklärt vielleicht das rötliche Leuchten, das gelegentlich bei Öldiffusionspumpen beobachtet wird und das leicht für ein Anzeichen von Stickstoff gehalten wird.

Quecksilberspuren können sehr leicht nachgewiesen werden. Abb. 6 zeigt eine Aufnahme, die mit einer Penning-Entladung (Mo) und einem Multiplier 931 A gemacht wurde. Die Quecksilberdiffusionspumpe Hg 3 wurde angeheizt und erst nachdem das Quecksilber den Siedepunkt erreicht hatte, die Kühl-

falle mit flüssiger Luft beschickt. Man sieht deutlich die Hg-Linien. Das gelbe Dublett ist nach einem solchen Vorgang noch nach Stunden nachweisbar.

Anwendungen.

Es liegt nahe, die beobachteten Tatsachen für die Hochvakuumtechnik nutzbar zu machen. Macht man von der Beobachtung der Proportionalität zwischen Strom und Licht Gebrauch, so kann man mit einfachen Farb-Filtern nach einer durchgeführten Eichung Stickstoff (und ebenso natürlich Quecksilber und Kohlenwasserstoffe) quantitativ bestimmen. Es ist also damit ein Weg gegeben, um die Dichtigkeit von Apparaturen gleichzeitig mit der Druckmessung sehr empfindlich festzustellen.

Die Lecksuche mittels Suchgas dagegen ist mit billigen Suchgasen, wie Argon und Wasserstoff, nur auf dem indirekten Wege, nämlich über die Verdrängung der Stickstoffemission möglich. Helium und Neon scheiden wegen ihres Preises als Suchgas aus.

Die indirekte Methode besteht in einer Farbmessung. Rot- und Blauanteil des Spektrums werden miteinander verglichen und kleine Änderungen an einem Nullinstrument angezeigt. Man arbeitet entweder mit zwei Photozellen, die rot- und blauempfindlich sind und vergleicht die Photoströme in einer Brückenschaltung oder man belichtet einen Multiplier abwechselnd durch ein Rot- und ein Blaufilter. Im letzteren Fall entsteht dann eine Wechselspannung, deren 1. Harmonische verschwindet, wenn die beiden Spektralbereiche gleiche Photoströme verursachen (Flimmerphotometer). Eine Blende in einem Strahlengang sorgt für den Abgleich.

Mit einer solchen Anordnung, die zweckmäßig mit der Wechselstrom-Entladung kombiniert wird, ist es möglich, noch bei Drucken von $< 10^{-7}$ Torr Farbänderungen von 1% festzustellen. Das bedeutet, daß man noch Stickstoffpartialdrucke von $3 \cdot 10^{-9}$ Torr anzeigen kann.

Wird das Leck mit Argon gespült, schlägt das Nullinstrument in Richtung „Rot“ aus. Die Nachweisgrenze für Lecks entspricht etwa derjenigen der technischen Massenspektrometer. Allerdings ist es nicht möglich, kleine Lecks neben großen zu finden, da die relative Empfindlichkeit durch die Schwankungen der Entladungsfarbe, also

durch unregelmäßige Absorptions- und Desorptionvorgänge in der Entladungsröhre begrenzt ist.

Werden bei hohem Druck wechselweise verschiedene Gase eingelassen, so nehmen die Elektroden einen Teil auf, geben ihn beim Wechsel allmählich ab und verzögern dadurch die Nullpunkteinstellung. Ein typisches Beispiel ist der Wechsel Luft-Argon (Abb. 7). Die Messung ist mit der Gleichstromentladung durchgeführt, um die Erscheinungen besser zeigen zu können. Offenbar geht die Einstellung beim Übergang Argon-Luft wesentlich schneller vor sich als umgekehrt. Setzt man die mittlere Spannung an der Entladungsröhre durch eine Schaltung nach Abb. 1 herab, so geht die Getterwirkung, wie von J. H. LECK [13] gezeigt hat, zurück.

Bei niedrigen Drucken ist die Anzeigevergrößerung sehr klein, wie Abb. 8 zeigt. Daher ist es nicht schwi-

einzelne oder mehrere kleine Undichtigkeiten nach dieser Methode aufzufinden.

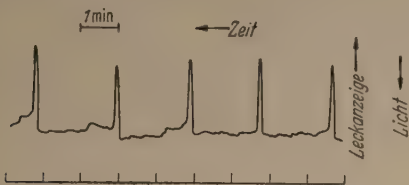


Abb. 8. Lecknachweis mittels Argon. Das künstliche Glasleck läßt 1 Torr/sec Luft ein und wird mit einem Argonstrahl etwa alle 2 min spült. Wechselstromentladung nach Abb. 1. Farbfilter wie bei Abb. 7.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe einer lichtstarken Spektralapparatur, die aus einem Interferenz-Verlauf-Filter, einem Sekundärelektronenvervielfacher (Multiplier) und einem Vertriebsgerät besteht, werden die Spektren von hochverdünnten Gasen registriert. Als Lichtquelle wird ein besonders konstruiertes Ionisations-Manometer mit kalten Elektroden verwendet. Die Untersuchung beschränkt sich auf technische Gase. Es können Spuren von Kohlenwasserstoffen, Quecksilber und Stickstoff nachgewiesen werden. Die Methode ist auch zur Prüfung der Dichtheit von Hochvakuum-Apparaten und zur Lecksuche, z. B. mit Hilfe von Argon,

geeignet. Die Empfindlichkeit wird nur begrenzt durch die Schwankungen des Entladungslichtes und durch das Rauschen des Lichtempfängers. Mit der angegebenen Lichtquelle ist noch bei 10^{-7} Torr eine Spektralanalyse möglich, so daß Stickstoffpartialdrucke von $3 \cdot 10^{-9}$ Torr festgestellt werden können. Bei schnellen Gaswechsel stört die Getterwirkung der Entladung.

Literatur. [1] DUSHMAN, S.: Scientific foundations of vacuum Technique, New York, London 1949. — [2] GUTHRIE, A. u. R. K. WAKERLING: Vacuum equipment and Techniques Mac Graw Hill 1949. — [3] YARWOOD, J.: High vacuum Techniques New York, London (1948). — [4] JACOBS, ROB. B. u. HERB. F. ZUHR: New developments in vacuum engineering. J. appl. Phys. 18, 34. (1947). — [5] KNOLL-OLLENDORF-ROMPE: Gasentladungstabellen, Berlin 1935. — [6] BLEARS, J.: Journ. Sci. Instrum. Suppl. 1, 36 (1951). — [7] KOCH, B. u. H. NEUERT: Z. Naturforsch. 4a, 456 (1949). — [8] MOLNAR, J. P.: Phys. Rev. 23, 940 (1951). — [9] WEBSTER, E. W.: R. J. VAN DE GRAAFF u. D. L. TRUMP: Journ. appl. Phys. 23, 264 (1952). — [10] KAMKE, D.: Z. Naturforsch. 7a 341 (1952). — [11] HANLE, W. u. D. RIEDE: Z. Physik 133, 537 (1952). — [12] HAEFFER, R.: Acta phys. Austr. 7, 52 (1953) und 8, 213 (1954). — [13] LECK, J. H.: J. sc. Instrum. 30, 271 (1953). — PENNING, F. M. u. K. NIENHUIS: Phil. Techn. Rdsch. 11, 116 (1949). — [15] BECK, A. H. u. A. D. BRISBANE: Vacuum 2, 137 (1953). — [16] ROMAND, J., V. SCHETZOFF u. B. VODAR: Le Vide 6, 1046 (1951).

Dr. KARL HANS REISS, Siemens-Reiniger-Werke, Erlangen.

Energieverteilung der Elektronen in raumladungsbeschwerten Elektronenströmen.

Teil I.

VON WERNER VEITH.

Mit 7 Textabbildungen.

(Eingegangen am 29. März 1955.)

Einleitung.

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse einer Untersuchung über die Energieverteilung in Elektronenströmungen mitgeteilt. Wir haben festgestellt, daß die Elektronen in Elektronenströmungen hoher Raumladungsdichte nach Durchlaufen eines elektrischen Feldes z. T. Energien erreichen, die wesentlich die übertreffen, wie man sie auf Grund der MAXWELL-Verteilung der Austrittsenergien an der Kathodenoberfläche zu erwarten hat. Diese Erscheinung wurde zum ersten Male bei Wanderfeldröhren mit hohen, durch magnetische Fokussierung erzeugten Strahlstromdichten beobachtet. Unter Bedingungen, bei denen keine Wechselwirkung zwischen Elektronenanzahl und Verzögerungsleitung auftritt (400 bzw. 1000 V Beschleunigungsspannung, während die der Beschleunigung entsprechende Spannung ca. 1600 V beträgt), wurde der Strahl nach Durchlaufen der Verzögerungsleitung zwischen dieser und dem Auffänger abgebremst. Abb. 1 gibt das Ergebnis dieser Messungen. Als Ordinate ist hier aufgetragen der Strom zum Auffänger in Bruchteilen des maximalen Auffängerstroms, der praktisch gleich dem gesamten Strahlstrom ist. Mit wachsender Raumladungsdichte im Strahl steigt dieses Verhältnis im Gebiet negativer Auffängerspannung stark an. Bei hohen Raumladungsdichten erhält man selbst bei -100 V Auffängerspannung noch einen beträchtlichen Strom zu dieser Elektrode. Andererseits wird schon bei verhältniß-

mäßig hohen positiven Kollektorspannungen ein Absinken des Stromes, also ein Umkehren der Elektronen beobachtet. Irgendwelche Schwingungen konnten trotz sorgfältiger Suche nicht nachgewiesen werden.

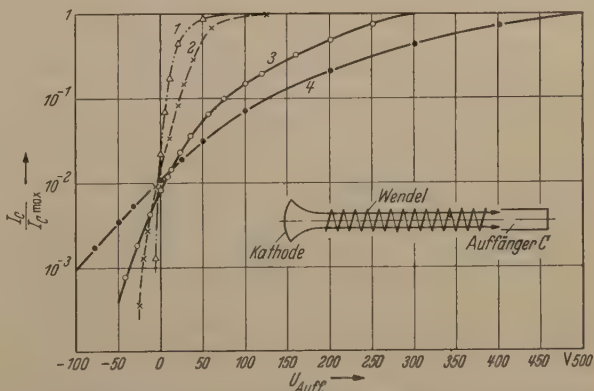


Abb. 1. Bremsung im Raum Wendelnde-Auffänger einer Wanderfeldröhre:

- 1: $I_{\text{Auf max}} = 0,42 \text{ mA}$, $U_a = 350 \text{ V}$
- 2: $I_{\text{Auf max}} = 0,88 \text{ mA}$, $U_a = 350 \text{ V}$
- 3: $I_{\text{Auf max}} = 40,5 \text{ mA}$, $U_a = 1000 \text{ V}$
- 4: $I_{\text{Auf max}} = 98 \text{ mA}$, $U_a = 1000 \text{ V}$.

Entstehungsort der anormalen Energieverteilung können in diesem System der 220 mm lange Triftraum oder das Bremsfeld sein. Zur Beantwortung dieser Frage wurden speziell Röhren ohne Triftraum gebaut.

Die Anordnung des untersuchten Systems ist in Abb. 2 dargestellt. Vor der Kathode liegt ein Gitter G_1 , auf das in geringem Abstand ein Gitter G_2 und der Auffänger folgen. Mit Hilfe der Spannung des Gitters 1 wird die Stromdichte geregelt. Für eine feste Spannung $U_{G_2} = 100 \text{ V}$ sind in Abb. 2 gemessene Kenn-

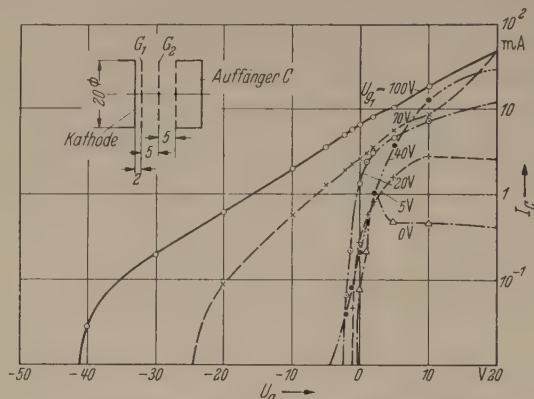


Abb. 2. Abbremmung in Diode mit Raumladungsgitter.

linien des Auffängerstromes als Funktion der Auffängerspannung dargestellt. Während die Gegenspannungskennlinien bei kleinen Spannungen U_{G_1} den zu erwartenden Verlauf haben, zeigt sich bei $U_{G_1} = 40 \text{ V}$ im Gebiet negativer Auffängerspannungen ein starkes Ansteigen des Stromes zu dieser Elektrode. Bei

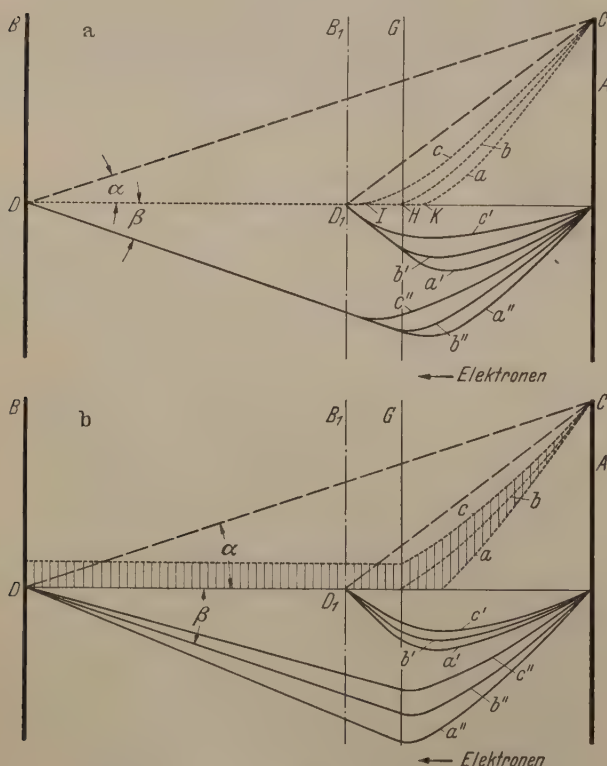


Abb. 3. Potentialverteilungen in der Abbremsstrecke.
a) Stationärer Fall; b) Nichtstationärer Fall.

$U_{G_1} = 70$ bis 100 V , d. h. bei großen Raumladungsdichten sind selbst bei negativen Auffängerspannungen ($U_c = -20$, bzw. -40 V) noch erhebliche Auffängerströme vorhanden. Zugleich werden die Anlaufstromkennlinien sehr viel flacher, d. h. die Energieverteilung der Elektronen wird gegenüber der an der Kathode vorhandenen wesentlich verändert. Bei diesem

Versuch konnte auch auf das longitudinale Magnetfeld verzichtet werden.

Es wird hier also im Prinzip der gleiche Effekt beobachtet, wie er auch bei den Untersuchungen entsprechend Abb. 1 auftritt. Die Deutung des Auftretens von Überschussenergien der Elektronen durch angefachte Raumladungswellen in einem Triftraum großer Länge ist also sehr unwahrscheinlich. Dagegen wird als Grund für das Auftreten von Überschussenergie der Elektronen die Abbremmung zwischen Gitter und Auffänger nahegelegt, wobei Elektronen mit Überschussenergie besonders stark dann auftreten, wenn bei der Abbremmung große Raumladungsdichten vorhanden sind.

Erklärungsversuch.

Wir wollen vor Beschreibung weiterer experimenteller Ergebnisse versuchen, die beobachteten Erscheinungen verständlich zu machen. Diese Betrachtungen haben auch bei den weiteren Versuchen als Arbeitshypothese gedient.

Eine Erklärung mit Hilfe von angefachten Raumladungswellen in einem langen Triftraum scheitert nach dem zweiten beschriebenen Versuch aus. Wir suchen also nach einem Prozeß, bei dem die homogene Geschwindigkeit des Strahls so verändert wird, daß schnellere Elektronen auf Kosten der Energie des Restes der Elektronen entstehen.

Wir betrachten als einfachsten Fall eines Abbremsfeldes einen unendlich ausgedehnten Plattenkondensator. Dafür ergibt sich nach den bekannten Darstellungen [1] aus der Poisson- und der Energiegleichung beim Abbremsen für den Potentialverlauf das gleiche $z^{4/3}$ -Gesetz, das man auch bei Beschleunigung von Elektronen mit der Austrittsgeschwindigkeit Null aus einer emittierenden Kathode erhält. Der Fall der Abbremmung ist jedoch vom Beschleunigungsfall grundsätzlich dadurch verschieden, daß der Ort der Abbremsselektrode nicht mehr mit dem Ort der Geschwindigkeit Null zusammenfällt. Man erhält also theoretisch im freien Raum eine Fläche unendlich hoher Raumladungsdichte (die allerdings infinitesimal dünn ist, so daß trotzdem die Flächenladung auf der Umkehrfläche Null wird). Im Falle der Beschleunigung dagegen fällt diese singuläre Fläche bei Vernachlässigung der thermischen Elektronengeschwindigkeit mit der metallischen Kathodenoberfläche zusammen. Im hier untersuchten System ist der Abbremsraum (Abb. 3) in ein Gebiet, das von Ladung erfüllt ist (Raum zwischen Eintrittsfläche und Umkehrfläche G) und in ein von Ladungen freies Gebiet GB bzw. GB_1 ; B bedeutet Bremsselektrode, aufgeteilt.

Für die Diskussion der Vorgänge bei der Abbremmung erweist es sich als vorteilhaft, [vgl. 2], die sich erstellende Potentialverteilung als Summe von angelegtem Potential und Raumladungspotential aufzufassen. Das angelegte Potential wird dargestellt durch die Gerade CD oder bei angenäherter Abbremsplatte durch CD_1 (Abb. 3a); das Raumladungspotential wird berechnet aus der Ladungsverteilung im Raum, die sich wegen des angelegten Potentials einstellt, wobei die Elektroden A und B bzw. B_1 auf Potential Null gelegt werden. In Abb. 3a sind die Potentialkurven (a, b, c) für drei verschiedene Stromstärken dargestellt, wobei a einer um 20% höheren, c einer um 20% geringeren

Stromstärke als b entsprechen. Es kehren also alle Elektronen bei größerer Stromstärke früher um, gleichzeitig wird das Raumladungspotential a wegen der größeren Gesamtladung vertieft. Außerdem ist die Raumladungspotentialkurve bei großer Abbremsstrecke wesentlich tiefer, die angelegte Potentialkurve CD flacher.

Winkel α und β sind einander gleich, so daß als Name der Potentiale der Potentialverlauf DHC oder die beiden anderen Fälle DIC und DKC resultiert. Wir haben bisher den stationären Fall betrachtet, dem also die Stromstärke unverändert bleibt. Nun lassen wir Schwankungen der Stromstärke zulassen, diese Schwankungen sollen mit beliebiger Frequenz vor sich gehen können. Um die Auswirkungen dieser Schwankungen besser zu verstehen, wollen wir ein kleines Gedankenexperiment durchführen. Die Stromstärke sei zunächst um 20% kleiner (Kurve c in Abb. 3a) als eine mittlere Stromstärke (Kurve b). Die Elektronen werden mit der kleineren Feldstärke abgelenkt, die zum Potentialverlauf der Kurve c gehört. Im Gebiet der Ebene G haben sie dann noch endliche Energie. Wir betrachten ein Ladungspaket, das kurz vor der Ebene G befindetet. In diesem Zeitpunkt soll der Elektronenstrom, der bei A eintritt, unregelmäßig wachsen. Die damit verbundene größere Ladungsmenge wird auch sofort die Raumladungspotentialkurve herunterdrücken. (Es handelt sich um eine Influenzwirkung, die sich mit Lichtgeschwindigkeit auswirkt.) Das Absinken der Raumladungspotentialkurve soll für unser Experiment gerade so sein, daß die Summe von angelegtem Potential und Raumladungspotential in der Ebene G Null wird. In dieser Ebene befindlichen Elektronen des Ladungspaketes besitzen immer noch endliche Energie, sie können den nun feldfreien Raum zwischen G und Elektrode B oder B_1 ohne weiteren Energieverlust durchqueren.

Für genügend hohe Schwankungsfrequenzen wird der in Abb. 3a dargestellte stationäre Fall nicht mehr eintreten, sondern wir können dann mit einer anderen Umkehrfläche G rechnen, während die Ladungsmenge im Raum AG stark schwanken kann. Wir haben die Raumladungspotentialkurven für eine Schwankung des Stromes von $\pm 20\%$ berechnet unter vereinfachenden Annahme, daß dabei die Dichte im ganzen Raum AG gleichmäßig ändert. Abb. 3b zeigt das Ergebnis:

Die Raumladungspotentialkurven laufen jetzt im feldfreien Raum links von G nicht mehr zu einer Spitze zusammen, sondern sie spalten mit zunehmendem Abstand der Abbremsselektrode immer mehr. Die Potentialdifferenz zwischen den Kurven in der Ebene G haben wir als maximalen Energieunterschied der Elektronen zu deuten. Im Bild 3b ist diese maximale Energieschwankung für großen Abstand von B durch die schraffierte Fläche schematisch angedeutet. Wir verwenden hier letzten Endes den bekannten Ausdruck, daß bei sehr hochfrequenten Vorgängen für die elektrische Energie nicht das örtliche Potential sondern die Feldstärke bestimmend ist, wobei E die durchlaufene, zeitlich veränderliche Feldstärke bedeutet. Anders ausgedrückt, kann die Entladungsstrecke also aufgefaßt werden als eine Hintereinanderschaltung einer Strecke, in der die Energie zwischen hochfrequenten Wechselströmen und Elektronen ausgetauscht wird, und eines Beschleunigers.

Nachträglich sollten die vielen vereinfachenden Annahmen wegfallen. Die Stromstärke wird sich z. B. nicht an jeder Stelle der als unendlich ausgedehnt angenommenen Eintrittsebene A gleichzeitig ändern. Unsere Betrachtung gilt daher nur für jeweils ein enges Teilbündel des gesamten Strahlenbündels, und dadurch wird es auch möglich, daß in der Umkehrfläche G gleichzeitig, allerdings an verschiedenen Orten der Ebene, alle möglichen Geschwindigkeiten auftreten. Außerdem werden auch die betrachteten einzelnen Teilbündel, da sie nebeneinander liegen, sich gegenseitig beeinflussen über die Coulomb-Kräfte zwischen den durch die Schwankung entstehenden Ladungspaketen oder gar zwischen den einzelnen Korpuskeln. Deshalb wird auch eine Forderung von bestimmten, zur Laufzeit passenden Frequenzen gegenstandslos; wir glauben sogar, daß gerade der statistische Charakter der Elektronenströmung bewirkt, daß diese Beeinflussung der Elektronengeschwindigkeit sich in allen Frequenzgebieten bemerkbar macht.

Wir wollen die Diskussion der sehr komplizierten Verhältnisse hier abbrechen und das Ergebnis unserer qualitativen Betrachtungen noch einmal kurz formulieren: Bei der Abbremsung von Elektronenströmen hoher Raumladung wird, gewissermaßen aus dem Raumladungspotential heraus, ein neuartiger vom Abstand der Abbremsselektrode abhängiger Energieaustausch zwischen den Ladungen wahrscheinlich gemacht durch Vermittlungen von hochfrequenten Wechselfeldern eines breiten Frequenzspektrums. Diese ihrerseits werden hervorgerufen durch die Schwankungen von Stromdichte und Elektronengeschwindigkeit, wie sie am Eingang jeder Strömung vorhanden sind.

Messungen zur Prüfung des Abstandsgesetzes.

Das wichtigste nachprüfbare Ergebnis aus unseren Überlegungen ist folgendes: Für jeden Abstand der Abbremsselektrode gibt es eine Mindestraumladung, bei deren Überschreiten Überschußenergien auftreten. Man kann also diese kritische Grenze durch Erhöhung der Stromstärke, aber auch bei fester Stromstärke durch Verlängerung der Abbremsstrecke erreichen. Zum Beweis wurde die Raumladungsdioden der Abb. 2 so umgebaut, daß der Auffänger mit seinem Eintrittsnetz in z -Richtung verschiebbar war. Gleichzeitig wurden die die einzelnen Gitter tragenden Metallteile so vergrößert und verengt, daß zwischen ihnen unter Vermeidung langer Leitungen große Kapazitäten entstanden, die das Auftreten von Bremsfeldschwingungen unterdrücken sollen. Die Elektronen werden durch ein Magnetfeld von 1100 Gauß auf parallele Bahnen gezwungen.

Die Abb. 4a—c zeigen das Ergebnis der Messungen. Während in Abb. 4a bei kleinen Abständen und dem schwachen Strom kaum Überschußenergien auftreten, sind diese trotz des schwachen Stroms bei den größeren Abständen von 12 und 22 mm deutlich zu erkennen. Abb. 4b zeigt die Verhältnisse bei etwas größerem Strom. Dabei hat die Kurve für $s = 7$ mm schon deutlich den erwarteten Effekt, und Abb. 4c mit der gegen 4a etwa 10fachen Stromdichte zeigt den Effekt bei allen Entfernungen s sehr ausgeprägt. Man beachte: Ohne Änderungen der elektrischen Größen wird allein durch Wegziehen des Auffängers (bewirkt durch Klopfen an der Röhre) z. B.

nach Abb. 4a vom Abstand 2 auf 22 mm der Strom bei -3 V Auffängerspannung von $1 \mu\text{A}$ auf $150 \mu\text{A}$ erhöht.

Einen weiteren Beweis für das Vorhandensein eines reinen Raumladungseffektes sehen wir in der Tatsache, daß die in Abb. 4 beschriebene Röhre den gesuchten Effekt längere Zeit nach dem Abziehen von der Pumpe nicht zeigte (nämlich so lange, bis wirklich die Röhre hart genug geworden war). Dieses Ausbleiben des Effektes erklärt sich zwanglos dadurch,

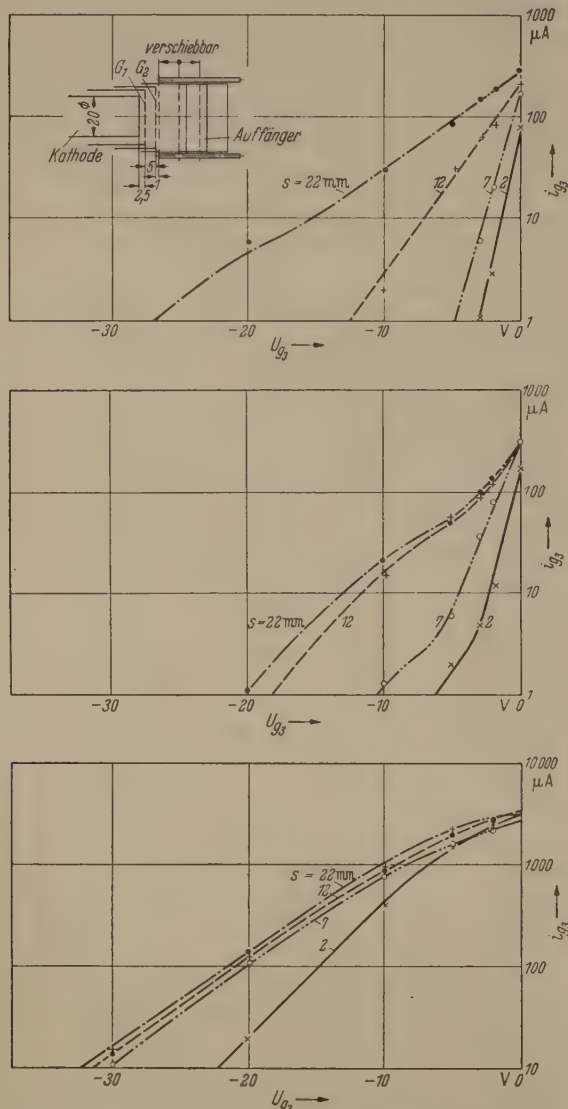


Abb. 4. Diode mit verschiebbarem Kollektor.
a) $i_k = 3,8 \text{ mA}$, b) $i_k = 8 \text{ mA}$, c) $i_k = 39 \text{ mA}$.

daß die Raumladung schon bei schwacher Ionisierung kompensiert werden kann, womit dann auch der beschriebene Effekt verschwinden muß.

Bei den seither beschriebenen Versuchen war immer das abbremssende und das analysierende Feld ein und dasselbe. Eine weitere Röhre gestattet die räumliche Trennung der beiden Vorgänge und erlaubt gleichzeitig die Frage zu prüfen, ob für das Zustandekommen der Überschußenergien lange Trifträume und Raumladungswellen nötig sind. Die Röhre ist in Abb. 5a mit eingezeichnet. Sie hat als wesentliche Elektroden nach den Beschleunigungs- und Fokussierungselektroden A_1 und A_2 die Elektrode A_3 mit Gitter G_1 ,

den 220 mm langen Zylinder Z mit Gittern G_2 und G_3 und den Auffänger C mit Gitter G_4 . Zum Zusammenhalten des Strahls wird nach der üblichen elektrostatischen Fokussierung ein homogenes longitudinales Magnetfeld von 600 Gauß verwendet.

Abb. 5a wird bei Abbremssung auf dem langen Bremsweg zwischen A_2 und A_3 und bei Messung auf „kurzem Weg“, (was ja nach unseren Überlegungen keinen störenden Einfluß hat) erhalten. Während der Fall ohne Abbremssung ($A_2 = A_3$ auf 500 V) und der Fall der Abbremssung auf 50 V noch mit normalen Gegenspannungskurven verbunden sind, läßt die Abbremssung auf $+20$ V und 0 V deutlich die schnellen Elektronen hervortreten.

Läßt man die Elektronen auf einem „kurzen Weg“ abbremssen (z. B. zwischen G_1 und G_2) und mißt man auch auf „kurzen Weg“ (zwischen G_3 und G_4)

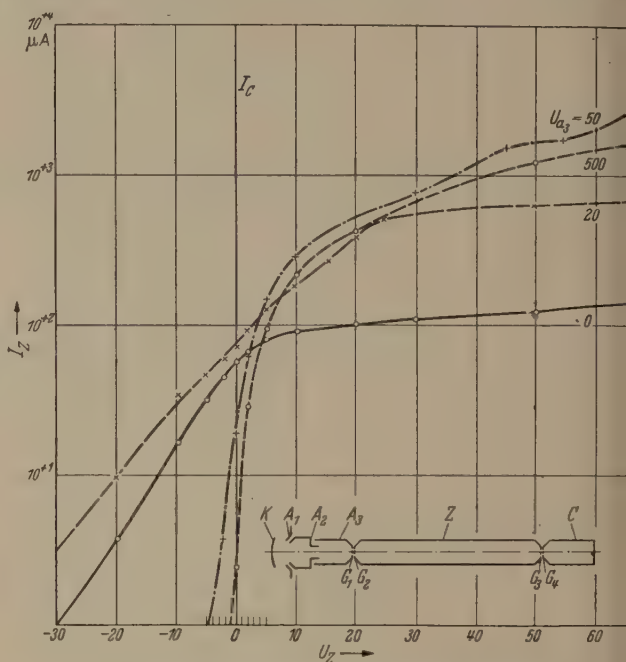


Abb. 5a. Wanderfeldröhre mit langem Triftraum.
Abbremssung zwischen A_2 und A_3 , Messung zwischen A_3 und Z .

so dürfen nach unseren Überlegungen keine Überschußenergien entstehen, was auch Abb. 5b bestätigt. Die Abbremssung auf 0 V ergibt unmeßbar kleine Werte. Gleichzeitig sieht man, daß der lange Triftraum bei keinem der gewählten Potentiale einen Einfluß auf die Elektronengeschwindigkeit ausgeübt hat.

Abb. 5c hat wieder Abbremssung auf „langem Weg“ ($A_2 - A_3$) aber Messung auf „kurzem Weg“ ($G_3 - G_4$) erst nach Durchlaufen des Triftraumes. Man erhält ein ähnliches Ergebnis wie bei Abb. 5a¹. Ein besonderes eindrucksvolles Experiment ist folgendes. Man analysiert die Energie der Elektronen zwischen G_3 und G_4 d. h. durch Variation der Spannung d

¹ Die Kurven im Gegenfeldbereich sind hier beim Triftraum durchweg flacher und zeigen nicht nur relativ, sondern auch absolut höhere Werte als Abb. 5a. Wir glauben, hier eine Wechselwirkung der Elektronen, die mit breiter Geschwindigkeitsverteilung in den Triftraum eintreten, zu sehen mit einer Verstärkungseffekt nach Art der Einstrahl-Elektronen-Welle Röhre nach A. V. HAEFF [3]. Wir möchten also HAEFFS Ergebnis einer Verstärkung bei breiter Geschwindigkeitsverteilung, die ja bekanntlich theoretisch unverständlich ist, deuten, daß erst durch die Abbremssung die geeignete Geschwindigkeitsverteilung erhalten wird.

Auffängers. Man legt die volle Spannung von $+500\text{ V}$ an A_2 und A_3 und bremst zwischen G_1 und G_2 auf 0 V ab. Dann ist am Auffänger der Strom für alle — auch positive — Spannungen Null. Beim Umschalten der Spannung von A_3 von 500 V auf 0 V , also beim Überlegen des abbremsenden Feldes (d. h. auf den „langen Weg“) tritt weit hinten am Auffänger (mit dem Potential Null) ein Strom von ca. $40\text{ }\mu\text{A}$ auf, der auch bei -20 V noch den Wert von $8\text{ }\mu\text{A}$ hat.

Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren.

Der Effekt des Auftretens von Überschußenergien ist durchaus nicht neu. Schon J. LANGMUIR [4] hat ihn bei Trioden beobachtet, und E. C. LINDER hat eine ausführliche Untersuchung des Auftretens der Überschußenergie im Magnetron veröffentlicht [5]. Wenn auch heute ein Teil der in [5] beobachteten

der Energie der Transelektronen eben durch die Tatsache der Umkehr des größten Teils der emittierten Elektronen erwarten¹.

J. R. PIERCE [11] nimmt übrigens auch an, daß die Geschwindigkeitsverteilung bei der nach ihm benannten Elektronenkanone, allerdings nur in transversaler Richtung verbreitert ist. Er glaubt, als Ursache für diese Verbreiterung das Zusammenschnüren des Elektronenstrahls verantwortlich machen zu müssen, wobei er ausdrücklich eine Wechselwirkung der Elektronen untereinander ausschließt. Wir möchten hier für das Auftreten einer breiteren Geschwindigkeitsverteilung eine ganz andere Erklärung geben, nämlich die, daß gerade die Wechselwirkung der Elektronen, begünstigt durch den für die PIERCE-Kanone notwendigen großen Abstand Kathode-Anode, den Effekt hervorbringt. Wir kommen auf diesen Gegenstand

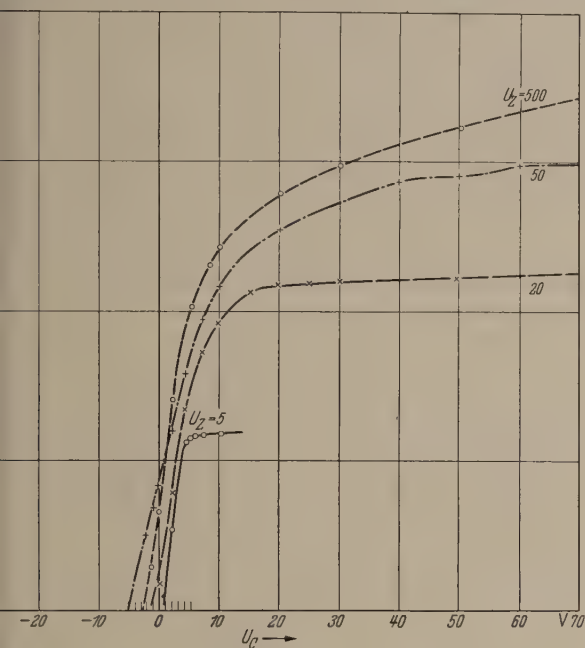


Abb. 5b.

Abbremung zwischen A_3 und Z , Messung zwischen Z und Kollektor C .

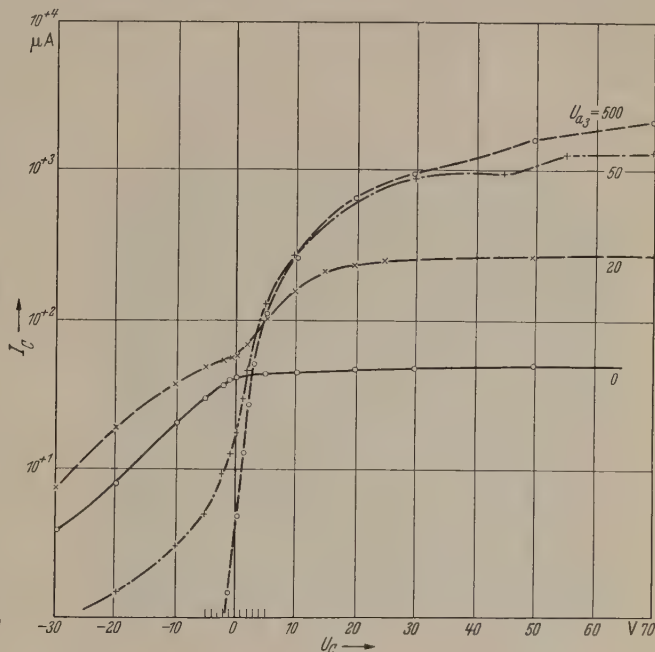


Abb. 5c.

Abbremung zwischen A_2 und A_3 , Messung zwischen Z und Kollektor C .

Effekte auf die Entstehung von entdämpften Raumladungswellen zurückgeführt werden kann [6], so sind auch die Bedingungen für eine Wechselwirkung der in uns beschriebenen Art im Magnetron und im Hochotron [7] ganz besonders günstig, und es müssen auch hier ähnliche Effekte zeigen.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß ein Abbremsungseffekt im freien Raum auch schon bei der mit der thermischen Emission verbundenen negativen Potentialschwelle einer Diode auftreten muß, daß die aus der Potentialschwelle austretenden Elektronen eine breitere Geschwindigkeitsverteilung haben müssen, als es die MAXWELLSCHES Verteilung verlangt. PIERCE [8] hat diese verbreiterte Geschwindigkeitsverteilung gemessen. Auch hier muß doch bei hoher Umladung der größte Teil der Elektronen umkehren, bei der zugehörige metallische Elektrode, die Anode, sehr weit entfernt sein kann. Im Gegensatz zu den üblichen Vorstellungen, nach denen die Potentialmulde eine Barriere darstellt, die die Elektronen nach ihrer Geschwindigkeit aussortiert, derart, daß nur die schnellsten die Schwelle überwinden können, müssen nach unseren Versuchen eine starke Beeinflussung

bei der Besprechung der Rauschmessungen noch zurück.

Elektronengeschwindigkeit bei der Hohlkathode.

Wir sehen auch einen Zusammenhang zwischen den hier diskutierten Effekten und der Charakteristik des Stromflusses bei der Hohlkathode [12]. Es sind dort folgende beiden Punkte zu erklären:

1. daß je Flächeneinheit der emittierenden Öffnung ein größerer Emissionsstrom gemessen wird als bei einer gleich großen normalen Kathode.
2. daß sich eine geradlinige Strom-Spannungskurve statt der $U^{3/2}$ -Kurve ergibt.

Nach unseren Überlegungen wären diese Erscheinungen folgendermaßen zu deuten: Anode zu jedem emittierenden Punkt auf der Innenseite der Hohlkugel ist die gegenüberliegende Kugelfläche mit Kathodenpotential. Das Potentialminimum liegt also weit draußen im freien Raum. Die dadurch entstehenden schnellen Elektronen gelangen schließlich auch zur

¹ Anm.: Diese neue Betrachtungsweise macht auch gleichzeitig die Kontroverse zwischen G. JAFFE [9] und J. R. PIERCE [10] gegenstandslos.

Austrittsöffnung und verlassen diese mit einer relativ großen Geschwindigkeit. Infolge der dadurch verminderten Raumladung fließt ein größerer Strom als bei verschwindender Anfangsgeschwindigkeit.

Wir haben diese Hypothese einer erhöhten Geschwindigkeit der Elektronen aus dem Hohlraum mit Hilfe einer Röhre (Abb. 6), nachgeprüft, die es erlaubt,

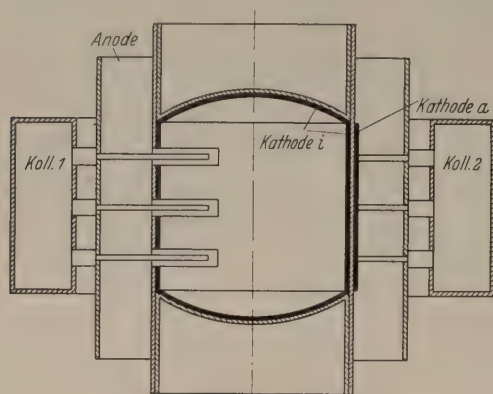


Abb. 6. Aufbau der Hohlkathode.

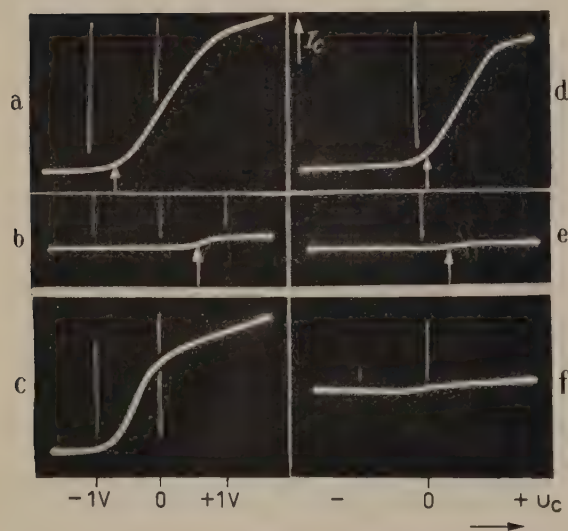


Abb. 7. a–f) Oszillogramme für die Hohlkathode (a, b, c) und für die Normalkathode (d, e, f).

a) und d) bei 1047°K und $U_a = 3,2\text{ V}$; b) bei 600°K , $U_a = 3,2\text{ V}$;
e) bei 790°K , $U_a = 3,2\text{ V}$;
c) und f) bei $U_a = 0\text{ V}$, $T_k = 1047^\circ\text{K}$ (6fache Verstärkung).

durch Anwendung einer Gegenfeldmethode [13] die Elektronengeschwindigkeiten einer normal emittierenden Kathode mit denen einer Hohlkathode zu vergleichen. Der Kathodenkörper (Abb. 6) ist für die beiden Fälle der gleiche Nickelzylinder (12 mm \varnothing); von diesem wird nach einer Richtung nur von der Außenseite, nach der entgegengesetzten Richtung nur aus Schlitzen emittiert. Die verschließenden Stirnflächen des Kathodenzylinders, die auch emittieren, werden geheizt. In 3 mm Abstand befindet sich die zylindrische Anode mit je sechs Schlitzen von 0,2 mm auf jeder Seite und dahinter der Kollektor mit Schlitzen von 1,2 mm; an den Kollektor wird eine Wechselspannung von 1,25 V eff. gelegt. In Abb. 7 werden die Oszillogramme für die Hohlkathode (a, b, c) mit den entsprechenden für die Normalkathode (d, e, f) verglichen. Die Maximalgeschwindigkeit bei 3,2 V Anodenspannung und 1047°K liegt danach für die

Hohlkathode (a) um etwa 0,6 V höher als für die Normalkathode (d). Der Unterschied beruht nicht auf verschiedenen Kontaktpotentialen, wie die Messungen an den auf ca. 600°K (b) und ca. 790°K (e) abgekühlten Kathoden zeigen. Der Temperaturunterschied von ca. 450°C erhöht also die Elektronenenergie um über 1 V. Daß die Hohlkathode Elektronen mit sehr hoher Energie auch ohne Zugspannung emittiert, zeigt der Vergleich bei $U_a = 0\text{ V}$ und 1047°K (aufgenommen mit 6 mal so hoher Verstärkung, c und f).

Die Emission aus der Öffnung wird mit größeren Energien und unter allen Winkeln stattfinden. Damit würde sich auch zwanglos der mehrfach beobachtete Effekt erklären, daß die Stromdichte am Rand erhöht erscheint, was also durch Fokussierung im Absaugfeld zustande kommen würde und nicht eine dem Emissionsakt eigentümliche Erscheinung ist. Auch die in [14] beschriebene Erhöhung der Stromstärke durch Temperaturerhöhung, sogar im „Raumladungsgebiet“, ist eine Folge der mit der Temperaturerhöhung verbundenen Vergrößerung der Elektronenaustrittsgeschwindigkeit; das CHILD-LANGMUIR-Gesetz, das eine Vergrößerung des Stromes mit der Temperatur ausschließt, beruht ja eben auf der Konstanz der Elektronenaustrittsenergie, während diese gerade bei der Hohlkathode stark temperaturabhängig ist.

Auf den Zusammenhang zwischen Rauschvorgängen und diesen anomalen Geschwindigkeitsverteilungen soll im Teil II eingegangen werden.

Zusammenfassung.

Beim Abbremsen des Elektronenstrahls einer Wandfeldröhre im Raum zwischen Wendelende und Kollektor wird eine eigenartige, sehr breite Geschwindigkeitsverteilung beobachtet. Es treten Elektronen mit größerer Energie auf, als aus der Beschleunigungsstrecke im Strahlerzeugungsraum aufgenommen werden konnte.

Die Ursache dieses Effektes wird im Abbremsakt selbst gesucht. Qualitative Betrachtungen führen auf eine Gesetzmäßigkeit, nach der diese Überschußenergie mit wachsender Abbremsstrecke zunehmen sollte. Der Effekt wird durch weitere Versuche mit ganz verschiedenartigem Versuchsaufbau bestätigt.

Die aufgestellte Hypothese erlaubt auch eine Erklärung der bisher weitgehend unklaren Erscheinungen bei der Hohlkathode.

Die Messungen wurden zum großen Teil von den Herren H. HEYNISCH und P. MEYERER sowie von Frau LANDAUER durchgeführt. Von sehr großem Wert waren für mich zahlreiche Diskussionen mit meinen Kollegen, insbesondere Herrn Dr. KLEEN und Herrn Dr. PÖSCHL.

Literatur. [1] ROTHE, H. u. W. KLEEN: Grundlagen und Kennlinien der Elektronenröhren, Akad. Verlagsges. 1948, Bd. 2, S. 37–58. — FAY, C. E., A. L. SAMUEL u. W. SHOCKLEY: Bell Syst. techn. J. **17**, 49 (1938). — SCHADE, O. H.: Beam powers tubes. In: Electron Tubes, RCA Princeton N. J., Bd. 1, 320–364 (1935–1941). — [2] ZWORYKIN, V. R.: Electron optics and the electron microscope. John Wiley, New York, 1945, S. 396. — [3] HAEFF, A. V.: Proc. Inst. Radio Engr. **37**, 4 (1949). — [4] LANGMUIR, J.: Phys. Rev. **26**, 585 (1952). — [5] LINDER, E. C.: Proc. Inst. Radio Engrs. **26**, 346 (1938). — [6] GUÉNARD, P. u. H. HUBER: Ann. Radioelectr. **7**, 252 (1952). — [7] ALFVEN, H., L. LINDBERG, K. G. MALMFORS, T. WALLMARK, und E. ÅSTRÖM: Trans. Roy. Inst. Techn. Stockholm (1948). — [8] BOERSCH, H.: Naturwiss. **40**,

67 (1953) und Z. Phys. **139**, 115 (1954). — [9] JAFFE, G.: Phys. Rev. **65**, 97 (1944). — [10] PIERCE, J. R.: Phys. Rev. **66**, 29 (1944). — [11] PIERCE, J. R.: J. Appl. Phys. **24**, 1328 (1953). — [12] BABCOCK, M. L.: D. F. HOLZHOUSER, u. H. FOERSTER: Phys. Rev. **91**, 755 (1953). — MÜLLER, G. E.: Transact Inst. Radio Engrs. **33** (Dez. 1953). — SHELTON, H., L. D. SMULLIN: The internally coated hollow cathode, 4th Ann. Conf. Phys. Electronics, March 25—27, 54 (1954). —

[13] PFETSCHER, O. u. W. VEITH: Le Vide **52** u. 181 (1954), und Siemens-Entwicklungsberichte (im Druck). — [14] KUMPFNER, B. D. u. H. BRETT: Conv. Rec. Inst. Radio Engrs. Part 3, 66—69 (1954).

Dr. WERNER VEITH,
Entwicklungsabteilung der Röhrenfabrik der Siemens
u. Halske AG. München.

Neue Hilfsmittel der Röntgen-Interferenzmessung mit Zählrohr-Goniometer.

Von R. BERTHOLD.

Mit 10 Textabbildungen.

(Eingegangen am 24. März 1955.)

1. Vibrator für grobkristalline Präparate.

Die Intensität einer Beugungslinie ist u. a. abhängig von der Zahl der Kriställchen, die sich zufällig Reflexionsstellung befinden; sie ist also statistischen Schwankungen unterworfen, die umso störender werden, je weniger Kriställchen zur Reflexion beitragen: so bei grobkristallinen Präparaten, bei scharfer Ausendung am Präparat, bei niedriger Kristallsymmetrie, bei kleiner natürlicher Linienbreite oder dann, wenn überhaupt wenig Material zur Verfügung steht. Bei Filmaufnahmen führen diese Verhältnisse zur Auflösung der DEBYE-SCHERRER-KREISE in einzelne Punkte). In jedem Fall kann man Intensitätsmessungen nur innerhalb der Genauigkeitsgrenzen durchführen, die durch die statistische Verteilung der reflektierenden Kriställchen vorgegeben sind.

Bei Filmaufnahmen begegnet man dem Einfluß dieser Statistik durch Drehen des in Mark-Röhrchen befindlichen Präparates; diese Drehbewegung scheidet bei den flächenhaften Präparaten der Zählrohr-Goniometer-Einrichtungen aus, die von der Bragg-Fokussierung und der damit verbundenen Intensitätssteigerung der Reflexionslinien Gebrauch machen.

Um auch in diesem Fall eine wirksame Verbesserung der Statistik zu erzielen, wurde ein am normalen Goniometer anzubringender Vibrator entwickelt, der das Präparat mit 50 Perioden/sec, einstellbar zwischen $1,5^\circ$ hin- und herschwenkt; die Schwenkachse ist senkrecht mit der Goniometerachse. Hohe Vibratorfrequenz ist notwendig, weil mindestens eine volle Präparatschwenkung erfolgen soll, während der Zählrohrspalt durch das Maximum einer scharfen Interferenzlinie hindurchläuft.

Abb. 1 zeigt den Vibrator: Zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten bewegt sich ein mit dem Präparatsträger fest verbundener, permanent-magnetischer Schwinger, der durch einen (nicht gebildeten) Stecker in der Mittel-

bohrung festgehalten werden kann. Bei einer natürlichen Linienbreite von z. B. 6 Winkelminuten wird durch die Vibration um $\pm 1^\circ$ die Wahrscheinlichkeit 20 mal größer, daß Kriställchen in Reflexionsstellung kommen.

Abb. 2a und b zeigen die Wirkung der Vibration; bei beiden Registrierkurven wurde der Zählrohrspalt auf die Mitte einer Interferenzlinie (Ebene 111 von Siliziumpulver) fest eingestellt und der Präparatsträger (ebene Glasplatte) von $+6$ bis -6° um die normale Reflexions-

lage langsam durchgedreht. Trotz der großen bestrahlten Präparatfläche von 45 mm^2 zeigen sich beim Aufschrieb ohne Vibration starke örtliche Schwankungen der Intensität, d. h. der reflektierenden Kriställchen-

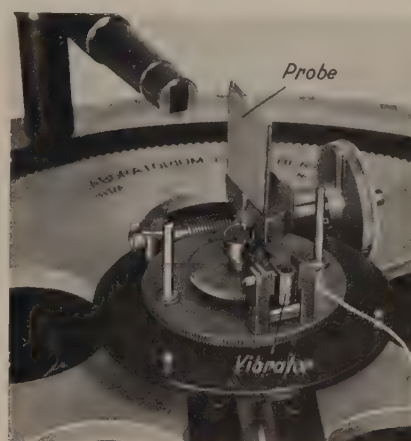


Abb. 1. Vibrator zum Zählrohr-Goniometer.

zahl. Diese Schwankungen werden, wie Abb. 2b zeigt, durch den Vibrator weitgehend ausgeglichen.

2. Einsatz für Faserstoff- und Textur-Untersuchungen.

Der Einsatz dient der Untersuchung von Faserstoffen auf Größe und Vorzugsrichtung ihrer Molekülketten, sowie von Metall-Folien oder -Drähten, galva-

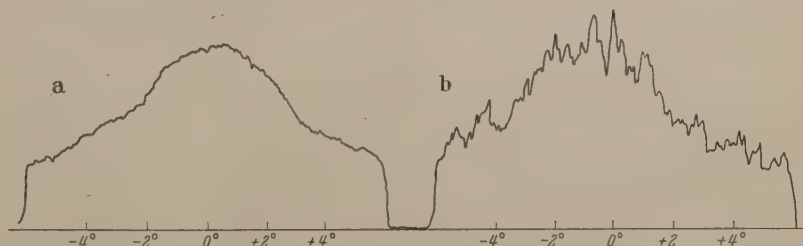


Abb. 2. Einfluß des Vibrators auf die reflektierende Kriställchen-Zahl. Si-Pulver aus Glas; Korngröße $\sim 0,1 \mu$; Zählrohr feststehend auf $14^\circ 12'$ (111); Präparatfläche schwenkt von $+6^\circ$ bis -6° um den Winkel θ mit $1^\circ/\text{min}$; 30 kV, 25 mA; Strahlenquerschnitt am Präparat: $5 \times 9 \text{ mm}$; Zählrohrblende $0,3 \text{ mm}$; Meßbereich 0 — 3000; Meßträgheit a) mit Vibrator $\pm 1^\circ$; b) ohne Vibrator.

nischen Niederschlägen und dgl. auf Art und Ausbildung ihrer Kristalltextur; er wird an die Stelle des normalen Präparatsträgers in die Mittelbohrung des Goniometers eingesetzt (vgl. Abb. 3).

Der mit Winkelteilungen versehene Außenring A ist fest mit der vertikalen Drehachse und ihrem Zahnrad B verbunden, das durch das Schneckenrad C die Justierung des Einsatzes zum Primär-Strahlenbündel gestattet.

Die Vorderfläche des Außenringes *A* steht ein wenig hinter der Mittelachse des Goniometers zurück, um bei streifendem Strahleneinfall nicht vom Röntgenstrahlenbündel getroffen und zur Sekundärstrahlung angeregt zu werden. Der Außenring und, damit der gesamte Präparatsträger, wird für 0° Beugungswinkel parallel oder senkrecht zum Strahlenbündel einjustiert; im ersten Fall arbeitet man mit streifendem Strahleneinfall und BRAGGScher Fokussierung, im zweiten Fall mit Durchstrahlung des Präparates ohne Fokussierung. In beiden Fällen kann die Präparatfläche entweder — wie bei BRAGGScher Fokussierung üblich — mit halber Winkelgeschwindigkeit des Zählrohr-Armes mitlaufen oder (bei Textur-Aufnahmen) unter einem beliebigen Winkel festgestellt werden.

Innerhalb des Außenringes und abschließend mit seiner Vorderkante bewegt sich ein von Hand oder

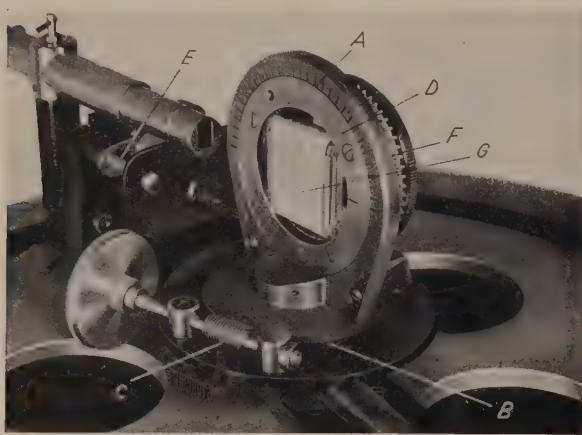


Abb. 3. Einsatz für Faserstoff- und Textur-Untersuchungen.

motorisch angetriebener Umlaufring *D* mit Winkelmarken. Seine Drehachse liegt senkrecht zur Goniometerachse. Der Antrieb erfolgt über ein Schneckenrad mit der Übersetzung 1:60. Bei motorischem Antrieb hat der zugehörige Synchron-Motor *E* üblicherweise eine Drehzahl von 4 Umdrehungen/min; somit erfolgt ein Vollumlauf der Probe um 360° innerhalb von 15 Minuten. Dabei gibt ein Kurzschluß-Kontakt an der Welle des Antriebmotors Winkelmarkierungen im Schreiber-Diagramm von 6 zu 6 Grad.

Innerhalb des Drehringes liegt die Präparatführung *F* zur Aufnahme von Faserstoffen oder Blechen. Dieser Halter wird nach Einsetzen des Präparates innerhalb des Umlaufringes *D* so lange nach vorne gedreht (Gewinde!), bis das Präparat die Mitte des Goniometers tangiert. Diese Lage ist bei Einstellen des Einsatzes parallel zum Strahlenbündel unter 0° Beugungswinkel leicht mit dem Leuchtschirm zu kontrollieren.

Der eigentliche Präparathalter *G* bildet einen Rahmen mit einem offenen Mittelfeld von 20×20 mm. Auf seine Vorderseite sind Glasstäbchen aufgesetzt, weil sich bei streifendem Strahleneinfall und sehr kleinem Beugungswinkel das partielle Auftreffen des Primär-Strahlenbündels auf die Präparathalterung nicht ganz vermeiden läßt; in diesem Fall stört das amorphe, wenig streuende Glas nicht.

Bei Untersuchungen von Faserstoffen, etwa Kunstseide, muß die Faser in mehreren Lagen gleichmäßig auf den Präparatsträger aufgewickelt werden, um

große Linienintensitäten und saubere Ergebnisse zu bekommen. Der Präparatsträger für Faserstoffe kann deshalb auf eine Achse gesetzt werden, um sein Bewickeln auf einer Wickelmaschine zu ermöglichen. Nach dem Bewickeln wird die Wicklung am oberen und unteren Ende der Vorderfläche mechanisch festgeklemmt, worauf die Rückseite der Wicklung abgeschnitten wird.

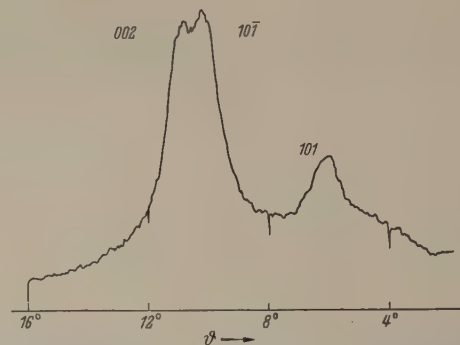


Abb. 4. Röntgeninterferenzen an Kunstseide-Fasern; streifender Strahleneinfall Cu-Röhre; Ni-Filter; 30 kV Halbwelle, 25 mA. Meßbereich 0—1000 Imp./s. Meßträgheit $1''$; Zählrohrblende 3×10 mm. Winkelgeschwindigkeit $1^\circ/\text{min}$ Schreibervorschub 600 mm/h.

Abb. 4 zeigt die ersten Interferenzlinien von Kunstseide bei streifendem Strahleneinfall.

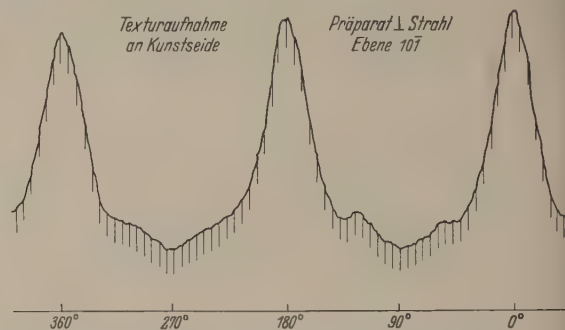


Abb. 5. Cu-Röhre; Ni-Filter; 25 kV Halbwelle, 20 mA. Meßbereich 0—300 Imp./s; Meßträgheit $3''$; Zählrohrblende 2×10 mm. Winkelgeschwindigkeit $24^\circ/\text{min}$; Schreibervorschub 60 p mm/h.

Abb. 5 zeigt das Textur-Diagramm derselben Kunstseide am Reflexionskreis der Ebene (101). Die Präparatfläche stand senkrecht zum Strahleneinfall sie wurde motorisch um ihre Mittelachse gedreht Winkelmarkierungen von 6 zu 6° .

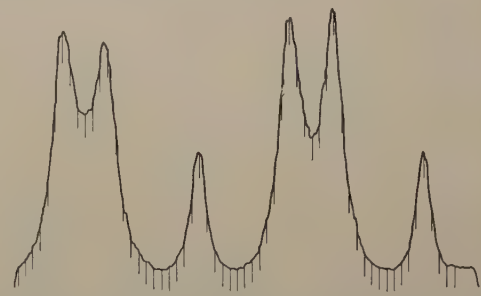


Abb. 6. Textur-Aufnahme an einer Aluminium-Folie (Ebene 111) Präparatfläche unter Winkel θ zum Einfallstrahl geneigt. Cu-Röhre mit Ni-Filter 30 kV Halbwelle; 20 mA. Zählrohrspalt 1×10 mm; bestahlte Präparatfläche 2×10 mm. Meßbereich 0—1000 Imp./s; Anzeigeträgheit $1''$. Schreibervorschub 300 mm/h; Winkelgeschwindigkeit $24^\circ/\text{min}$. Winkelmarkierungen von 6 zu 6° .

Abb. 6 zeigt das Textur-Diagramm von Aluminiumblech an der Ebene (111). Das Blech war unter dem Beugungswinkel zum Primärstrahl geneigt.

3. Aufsatz für Emissions-Analyse.

Um die Goniometer-Einrichtung auch für spektralanalytische Untersuchungen nach dem Emissionsverfahren benutzen zu können, wird die Vorderblende durch einen Probenträger ersetzt (Abb. 7). Die Mitte der Anstellfläche, die unter ca. 12° zum Blendenauslauf verläuft, ist 250 mm von der Goniometerachse entfernt; somit liegt auch die Mitte der angestrahlten Oberfläche an der Stelle der Vorderblende, um die Kussierungsbedingung für das Goniometer zu erfüllen (500 mm Meßkreisdurchmesser). Die Schräglage der Probenfläche bewirkt die Verkürzung der Strahlfläche in Richtung zum Kristall und damit eine Erhöhung der Linienschärfe.

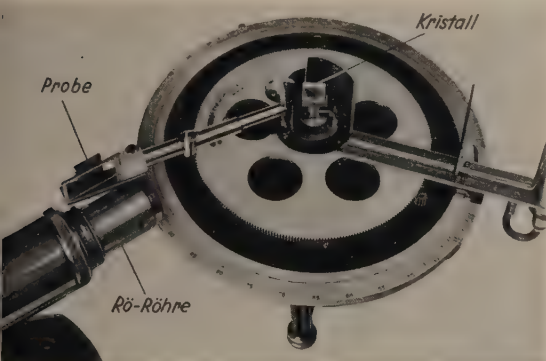


Abb. 7. Aufsatz für Spektralanalyse (ohne Bleiabdeckung).

Der flächenhafte Beugungskristall wird auf dem Tisch des Goniometers justiert, der bei Strukturuntersuchungen als Präparatsträger dient. Er tangiert den Fokussierungskreis und dreht sich mit der halben Winkelgeschwindigkeit des Zählrohrs. Die genaue Justierung erfolgt zweckmäßig, indem am Zählrohr der Kristall auf maximale Anzeige einer K -Linie eines bekannten Elementes eingestellt wird.

Die Anregung der Eigenstrahlung im Prüfgut erfolgt durch Röntgenstrahlung (Wolframanode), wobei das Röhrenfenster möglichst nahe an die Oberfläche des Prüfgutes herangebracht wird, um kleine Emissionsflächen und hohe Strahlenintensität zu erhalten. Die durch Röntgenstrahlen angeregte Sekundärstrahlung ist allerdings viel schwächer als im Falle der Anregung durch Beta-Strahlung, was aber nur im Innern einer an der Pumpe liegenden Röntgenröhre möglich ist; dabei wird dann das Analysenmaterial auf die Anode gebracht. Die Schwierigkeiten dieses Verfahrens liegen aber einmal in der komplizierten Betriebsweise (Evakuieren der Röntgenröhre) und in der Verdampfung des Analysenmaterials bei hoher Temperatur im Brennfleck.

Die üblichen Interferenz-Zählrohre sind für die Strahlungen von Chrom-, Eisen-, Kobalt- und Kupferanoden besonders empfindlich (Nutzeffekt für Kupferstrahlung = 50%); wenn es sich aber um den Nachweis von Elementen höherer Ordnungszahl handelt, muß man Interferenz-Zählrohre benutzen, die für Molybdän- oder Silber-Strahlung gefüllt sind (Kryptonfüllung statt Xenonfüllung). Damit erreicht man eine höhere Empfindlichkeit z. B. beim Nachweis von Mangan, Silber oder Molybdän.

Da das Goniometer in seiner normalen Ausführung im Vakuum arbeitet, ist der spektralanalytische Nachweis

begrenzt auf Elemente, deren Ordnungszahl gleich oder höher ist als die von Vanadium.

Abb. 8 zeigt die Registrierkurve einer Aluminiumprobe mit Zinn- und Kupfer-Zusatz.

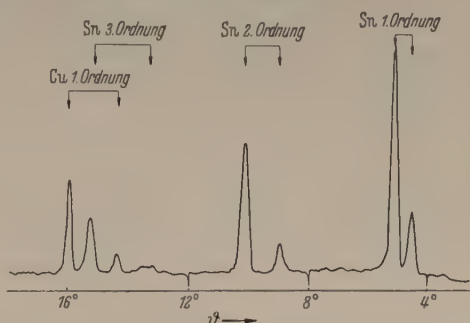


Abb. 8. Röntgen-Spektalaufnahme einer Aluminium-Probe mit 19% Sn und 2,5% Cu. NaCl-Kristall; Wolframröhre; 45 kV Halbwelle; 20 mA. Zählrohrblende $1,0 \times 20$ mm; Meßbereich 0–300 Imp./s; Anzeigeträgheit $3''$. Winkelgeschwindigkeit $1^\circ/\text{min}$; Schreibervorschub 60 mm/h.

Abb. 9 und 10 zeigen das Spektralbild der benutzten Wolfram-Anode; dabei wurde in zwei verschiedenen Meßbereichen gearbeitet. Mit der hohen

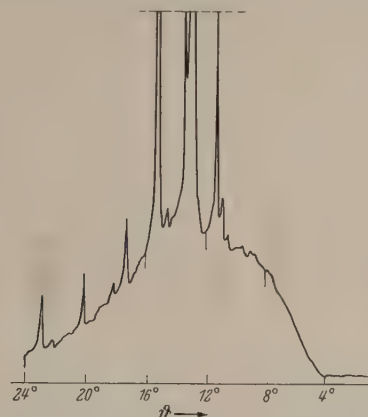


Abb. 9. Röntgen-Spektrum einer W-Anode 30 kV, 15 mA, NaCl-Kristall Vorder-Zählrohrblende $0,3 \times 20$ mm; Meßbereich 0–10 000 Imp./s; Anzeigeträgheit $1''$; Winkelgeschwindigkeit $2^\circ/\text{min}$; Schreibervorschub 600 mm/h.

Empfindlichkeit (kleiner Meßbereich) wird der Verlauf der Bremsstrahlung registriert, während die Wolfram-L-Linien meist über den Meßbereich hin-

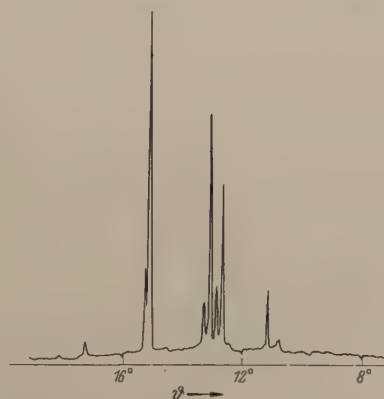


Abb. 10. Röntgen-Spektrum einer W-Anode 25 kV, 15 mA, NaCl-Kristall-Vorder-Zählrohrblende $0,05 \times 20$ mm; Meßbereich 0–10 000 Imp./s; Anzeigeträgheit $0,3''$; Winkelgeschwindigkeit $1^\circ/\text{min}$ Schreibervorschub; 600 mm/h.

ausgehen; bei niedrigerer Empfindlichkeit (hoher Meßbereich) bleiben dagegen die Wolfram-L-Linien im Registrierbereich, während der Verlauf der Bremsstrahlung wenig hervortritt.

Zusammenfassung.

Zählrohr-Goniometereinrichtungen ersetzen oder ergänzen seit einigen Jahren in zunehmendem Maße die bisher üblichen Filmkammern und Schwärzungsphotometer insbesondere, seitdem die Röntgenindustrie gut stabilisierte Feinstrukturapparate entwickelt hat, deren Strahlenleistung weitgehend unabhängig von Netzspannungsschwankungen ist.

Zur Erweiterung der Anwendungsbereiche des im Laboratorium des Verfassers gebauten Zählrohr-Goniometers [1] wurden einige neue Ergänzungsteile entwickelt, über die im Vorstehenden berichtet wird.

Literatur. [1] BERTHOLD, R. und A. TROST: Schweizer Archiv für angewandte Wissenschaft und Technik 18, 27 (1952).

Prof. Dr. BERTHOLD, Wildbad

Hochspannungsgenerator nach VAN DE GRAAFF mit flüssigem Ladungstransportmittel.

Von K. JANNER, S. MAGUN und E. SCHOPPER.

Mit 5 Textabbildungen.

(Eingegangen am 25. März 1955.)

Das Prinzip des statischen Generators nach VAN DE GRAAFF [1] erlaubt bekanntlich mit verhältnismäßig geringem Aufwand die Erzeugung hoher Spannungen. Die Stromlieferung ist allerdings begrenzt durch den Mechanismus des Ladungstransports, bei den üblichen Bandgeneratoren also,

bei vorgegebener Bandbreite und -geschwindigkeit, durch die in der Sammelelektrode ankommende Ladungsdichte. Diese wiederum ist begrenzt durch die auftretenden Feldstärken und die Durchschlagsfestigkeit der den Feldern ausgesetzten Medien. Durch Steuerung des Potentials längs des Bandweges [2], durch verschiedenpolige Aufladung und Zusammenführung der beiden Bandhälften [3] sowie durch Einbau in ein Druckgehäuse und Verwendung geeigneter Gase [2] mußte man daher versuchen, Feldspitzen auf dem Transportweg zu vermeiden und das Feld in Medien hoher

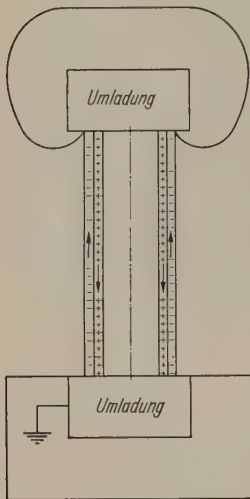


Abb. 1. Schema eines statischen Generators mit flüssigem Ladungstransportmittel.

Durchschlagsfestigkeit zu verlegen.

Eine Möglichkeit des Ladungstransportes, die diese Forderungen in idealer Weise erfüllt, bietet folgende Anordnung: Zwei koaxiale isolierende Zylinder seien mit Ladung gleicher Größe, aber entgegengesetzter Polarität belegt. Bewegen sich die beiden Zylinder achsial in einander entgegengesetzter Richtung, so findet ein Ladungstransport statt. Dieser Vorgang läßt sich durch Verwendung eines flüssigen Transportmittels nach Abb. 1 kontinuierlich gestalten.

Das Transportmittel wird durch eine Pumpe in zwei konzentrischen Rohrleitungen umgetrieben und an den Enden einer Umladeeinrichtung durch Einbringen bzw. Entfernen von Ladung in der angedeuteten Weise aufgeladen. Bei dieser Anordnung würde das Feld der auf dem Transportweg befindlichen Ladung ganz im Innern des Transportmittels und der Zwischenwand verlaufen.

Für einen gekapselten Generator für 1 MV ergäben sich folgende Abmessungen: Bei einer kugelförmigen Elektrode von 40 cm Durchmesser und einem Gehäusedurchmesser von 80 cm mit Luftfüllung beträgt

die Kapazität etwa 40 pF. Daraus ergeben sich als Feldstärke an der Elektrode 10^5 V/cm. Für eine Elektrode von 50 cm Durchmesser und 100 cm Gehäusedurchmesser betrüge die maximale Feldstärke $8 \cdot 10^4$ V/cm. Es müßte also ein Füllungsdruck von etwa 12 Atü ausreichen. Wollte man die Ladung mittels eines Bandes von 30 cm Breite transportieren, so müßte der Gehäusedurchmesser um etwa 50 cm größer sein; dieses würde dadurch um mehr als das Zweifache mechanisch beansprucht.

Bei Verwendung eines flüssigen oder gasförmigen Transportmittels kann die hochspannungsseitige Elektrode auf einem isolierenden Rohr befestigt werden, das außer den Kanälen für das Transportmittel zugleich auch eine Röntgenröhre oder ein Beschleunigungsrohr für Teilchen enthalten kann.

Läßt man für die Feldstärke im Transportmittel hervorgerufen durch die Raumladung, den Wert 10^5 V/cm zu, so ergibt sich für die Ladungsdichte, wenn das Transportmittel zwei konzentrische Hohlzylinder nach Abb. 1 mit 14 cm Durchmesser des äußeren Zylinders und 1 cm Wandstärke bildet, bei grober Abschätzung $\rho = 2,7 \cdot 10^{-8}$ Coul./cm³. Das entspräche bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 m/sec. einem Strom von etwa 1 mA.

Diese Überlegungen haben dazu beigetragen, die Bedingungen zu untersuchen, unter welchen sich ein Generator nach dem VAN DE GRAAFFschen Prinzip mit anderen Transportmitteln als Bändern bauen läßt. PAUTHENIER und MOREAU-HANOT [4] haben schon 1937 einen Generator beschrieben, in dem ein mit geladenem Staub durchsetzter Luftstrom in einer geschlossenen 0-förmigen Rohrleitung umgewälzt wird. Innerhalb der Sammelelektrode entladen sich die Teilchen, indem sie an Leitblechen entlang gleiten, die der Krümmung des Kanals angepaßt sind. Der Apparat lieferte bei 1,2 MV Elektrodenspannung gegen Erde einen Strom von $35 \mu\text{A}$. Dabei betrug der Kanaldurchmesser 10 cm und die Luftgeschwindigkeit 50 m/sec. Hieraus ergibt sich eine Raumladungsdichte von $8,8 \cdot 10^{-11}$ Coul./cm³. Die wahre Ladungsdichte wird jedoch etwas höher gewesen sein, da die Verluste auf Grund der Relativbewegung der Teilchen zum Luftstrom, sowie Sprüh- und Ableitverluste nicht berücksichtigt sind.

Wollte man eine höhere Stromstärke durch Vergrößerung des Kanalquerschnittes erzielen, so ergäbe sich für einen Strom von 1 mA ein Durchmesser von 53 cm. Das Gebläse müßte also auch relativ groß sein.

THENIER gibt als notwendige Antriebsleistung $500 \mu\text{A}$ Nutzstrom bei einer Spannung von 5 MV an. Die Raumladungsdichte im Transportel dieser Maschine war zwar durch den Aufladegang begrenzt, bei hohen Raumladungsdichten machte sich die große Beweglichkeit der Ladungsträger ungünstig bemerkbar. Wir haben deshalb unseren Versuchen flüssige oder flüssigkeitsartige Transportmittel in Betracht gezogen.

I. Prinzipielle Überlegungen.

1. Transporteinrichtung.

Der nachfolgenden Abschätzung ist die in Abb. 2 schematisch dargestellte Anordnung zudegelegt. Sie besteht aus drei konzentrischen röhrenförmigen Rohren, in denen das Transportmittel in geschlossenem Umlauf fließt.

Die untere Aufladeinrichtung ist angedeutet durch die an der Innenwand des äußeren Rohres angebrachte Drahtspirale A und einen dieser gegenüberstehenden Ring B . Ist dessen Potential genügend hoch und positiv, so lädt sich das durchfließende Transportmittel negativ auf. Bevor sich das Transportmittel am oberen Ende der Leitung an der Wand des Umlenkkruges entlädt, gibt es einen Teil seiner Ladung an den Ring C ab; dieser ist über eine Sprühstrecke mit der Sammelelektrode verbunden.

Die Drahtspirale D ist leitend mit einem — nicht gezeichneten — Faradaykäfig verbunden. Ist die Änderung der Sprühstrecke einstellbar, so kann die Spannung zwischen C und D genügend groß, so lädt sich nach unten fließende Transportmittel positiv auf.

Die Entladung des rückfließenden Transportmittels erfolgt in der geerdeten Pumpe erfolgen, nachdem an der oberen Aufladung am oberen Ende ein Teil der Ladung am Ring B abfloß und in diesem das zur Aufladung benötigte Potential erzeugte. Dieses kann, wie durch die Ringe C und D , durch eine Sprühstrecke eingestellt werden.

Unsere Abschätzungen werden im folgenden für die Anordnung gemacht, die aus drei 50 cm langen Rohren mit $14,5$ bzw. 12 und 9 cm Außendurchmesser einer Wandstärke von $0,5 \text{ cm}$ besteht. Nach unseren Modellversuchen läßt sich damit, mit Transformatoröl als Transportmittel bei einer Umlaufgeschwindigkeit von 5 m/sec , ein Strom von 1 mA erreichen.

Das Transportmittel muß folgende Eigenschaften aufweisen: Elektrischer Widerstand, Dielektrizitätskonstante und Durchbruchfestigkeit sollen groß, die Beweglichkeit der Ladungsträger und Energieverluste im Transportmittel klein sein. Im Hinblick auf Wandreibungslverluste könnten thixotrope Stoffe (die einer reversiblen Sol-Gelumwandlung fähig sind) günstig sein. Zunächst wurde bei unseren Versuchen Transformatoröl verwendet.

Gutes Transformatoröl hat eine Durchschlagsfestigkeit von $1,8 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$. Bei extrem guter Reinigung wurden schon Werte von etwa $5 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ erreicht.

Für die Leitfähigkeit wurde vom TORIYAMA [5] bei 3 mm Elektrodenabstand und einer Feldstärke von $0,3 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ ein Wert von $10^{-11} \Omega^{-1}$ gefunden; bei einer Feldstärke von $4 \cdot 10^3 \text{ V/cm}$ betrug die Leitfähigkeit noch etwa ein Drittel. Nach NIKU-

RADSE [6] ist sie der Feldstärke bis zu einem Wert von $0,2 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ proportional.

Läßt man einen Verluststrom von $1 \mu\text{A}$ von der Sammelelektrode durch das Transportmittel zur Erde zu, so ergibt sich hieraus bei einer Spannung von 10^6 V und $l = 50 \text{ cm}$ Transportweg ein Querschnitt der Transportflüssigkeit von

$$F = \frac{J \cdot l}{\sigma} = 5 \cdot 10^2 \text{ cm}^2. \quad (1)$$

Durch die Eigenleitfähigkeit des Transportmittels ist also der Querschnitt praktisch nicht beschränkt.

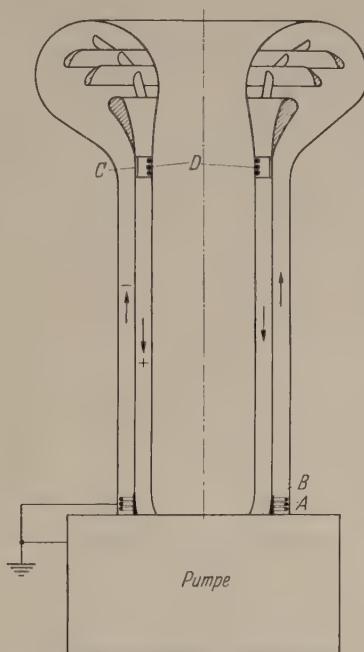


Abb. 2. Schematische Anordnung zur Aufladung und Entladung des flüssigen Ladungstransportmittels.

Für Ionen als Ladungsträger im Transportmittel kommt man zu einer Abschätzung der Verluste infolge ihrer Beweglichkeit in folgender Weise: Die Ionenbeweglichkeit in wässrigen Lösungsmitteln ist bei nicht zu hohen Feldstärken von der Größenordnung 10^{-4} cm/secV ; nach dem STOKESSCHEN Gesetz ist sie proportional der Zähigkeit, in Öl also von der Größenordnung 10^{-6} cm/secV . Mit Rücksicht auf die Abnahme der Zähigkeit mit der Erwärmung wird mit einem Wert von 10^{-5} cm/secV gerechnet; die Geschwindigkeit der Ionen relativ zum Transportmittel ist bei einer Feldstärke von 10^5 V/cm also von der Größenordnung 1 cm/sec ; die Verweilzeit beträgt auf 50 cm Transportstrecke $0,1 \text{ sec}$, wenn wir mit einer Strömungsgeschwindigkeit des Öls von 5 m/sec rechnen.

Der Verlust durch Rückströmung von Ionen gegen die Strömungsrichtung des Transportmittels ist also vernachlässigbar gering; dagegen könnte, wenn die Schichtdicke des Öls quer zur Strömung 1 cm beträgt, $1/10$ der Gesamtladung der Wand abfließen. Da sich bei einer Anordnung nach Abb. 1 auf beiden Seiten der isolierenden Zwischenwand Ladung in wachsendem Maße ansammeln würde, müßte dies schließlich zum Durchschlag führen. Würde dadurch die Isolationsfähigkeit in Längsrichtung nicht wesentlich vermindert, so wäre dies ohne nachteilige Folgen. Ein Durchschlag läßt sich aber vermeiden, wenn man die Leit-

fähigkeit der Zwischenwand in ihrer Querrichtung erhöht, etwa durch Anordnung kleiner Kanäle, durch die sich die Ladungen ausgleichen können. Diese Kanäle können auch mit Material größerer Leitfähigkeit als der des Wandmaterials ausgefüllt sein.

Die Anwendung eines flüssigen Ladungstransportmittels ist natürlich nur dann sinnvoll, wenn sich der erforderliche mechanische Aufwand ebenfalls in vernünftigen Grenzen bewegt.

Den Wirkungsgrad unserer Anordnung schätzen wir folgendermaßen ab:

Die Strömung in einem Rohr ist laminar, wenn die REYNOLDSSche Zahl $Re = \frac{w \cdot d}{\nu} < 2320$ ist; für $Re > 2320$ ist sie turbulent. (w Strömungsgeschwindigkeit, ν kinematische Zähigkeit des Transportmittels und d Durchmesser des Rohres.)

Wir sehen von den Einfluß, den ein elektrisches Feld in einem polarisierbaren Medium auf die Strömungsverhältnisse ausübt, ab. Die Durchmischung der Flüssigkeit bei turbulenter Strömung, die im Feld eine fortwährende Umpolarisierung der einzelnen Flüssigkeitselemente verursacht, wirkt sich wegen der Trägheit der Umpolarisierung wie eine Erhöhung der Zähigkeit aus. Der Umschlag von laminarer in turbulente Strömung wird deshalb erst bei höherer Geschwindigkeit erfolgen. Die Rückwirkung der Ionenbewegung im Transportmittel auf die Strömungsverhältnisse ist im folgenden nicht beachtet; sie bedürfen noch einer Untersuchung.

Für einen äußeren Hohlzylinder mit 14 cm Außendurchmesser und 12 cm Innendurchmesser, $w = 5$ m/sec und $\nu = 8 \cdot 10^{-2}$ cm²/sec (Zähigkeit von Transformatoröl bei 27° C) wird $Re \sim 12500$.

Für einen inneren Hohlzylinder mit 11,5 cm äußerem Durchmesser ergibt sich ein Innendurchmesser von etwa 9 cm, wenn die mittlere Strömungsgeschwindigkeit dort ebenfalls 5 m/sec betragen soll. Damit wird $Re \sim 14900$. Die Strömung ist also in beiden Querschnitten turbulent. Wir können weiterhin abschätzen: Ist Δp der Druckverlust in der Gesamtleitung und F der Leitungsquerschnitt, in welchem die mittlere Geschwindigkeit w herrscht, so gilt für den Rohrreibungsverlust N_R

$$N_R = \Delta p \cdot F \cdot w. \quad (2)$$

Dabei ist in einer geraden Rohrleitung

$$\Delta p = \frac{\lambda \cdot l \cdot \gamma \cdot U \cdot w^2}{8 \cdot F \cdot g} \quad (3)$$

(γ spezifisches Gewicht des Transportmittels, g Erdbeschleunigung, l Länge der Transportstrecke, U mittlerer Rohrumfang). Für ein glattes Rohr und für $2320 < Re < 200000$ gilt nach BLASIUS

$$\lambda = \frac{0,316}{\sqrt[4]{Re}}. \quad (4)$$

In diesem Bereich der REYNOLDSSchen Zahl ist also

$$\Delta p = \frac{0,158 \cdot \gamma \cdot l \cdot w^2}{\sqrt[4]{Re} \cdot d \cdot g}. \quad (5)$$

Beträgt die Länge der Transportstrecke = 50 cm, so erhält man für den Druckabfall im äußeren Flüssigkeitszylinder mit $d = 4 \frac{F}{u} = 2$ cm

$$\Delta p_1 = 0,076 \text{ kg/cm}^2 \quad (6a)$$

und

$$\Delta p_2 = 0,073 \text{ kg/cm}^2$$

für den inneren mit $d = 2,5$ cm

Für die Umlenkung im FARADAYkäfig erhält man eine Abschätzung, wenn man den für Krümmer übliche Ansatz

$$\Delta p = \frac{\eta \cdot \gamma \cdot w^2}{2g} \quad (6b)$$

macht, wobei η ein durch die Güte der Formgebung bestimmter, dimensionsloser Faktor ist. Für $\eta = 0$ erhält man

$$\Delta p_3 = 0,051 \text{ kg/cm}^2. \quad (6c)$$

Nimmt man für den Druckverlust Δp_4 in den Pumpenanschlußstücken am anderen Ende der Leitung denselben Wert an, so erhält man für den Druckverlust in der ganzen Rohrleitung

$$\Delta p_R = 0,25 \text{ kg/cm}^2. \quad (7)$$

Für die Strömungsverlustleistung unserer Maschine erhalten wir

$$N_R = 0,5 \text{ kW}. \quad (8)$$

Für die Nutzleistung erhält man, wenn 1/10 der Raumladung auf dem Transportweg verloren geht und die Elektrodenspannung $U_E = 1$ MV beträgt,

$$N = 0,9 \cdot U_E (q_1 F_1 w_1 + q_2 F_2 w_2) = 1 \text{ kW} \quad (9)$$

für die beiden Transportstrecken, mit

$$q_1 = q_2 = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ Coul./cm}^2$$

und F als Leitungsquerschnitt.

Die Verlustleistung N_V der Maschine ohne Pumpe setzt sich zusammen aus

$$N_V = N_A + N_T + N_I + N_R \quad (10)$$

der für die Aufladung des Transportmittels aufzuwendenden Leistung N_A , den Ladungsverlusten auf der Transportstrecke N_T , den Isolationsverlusten N_I und den Reibungsverlusten N_R .

Die in das Transportmittel hineinwandernden Ionen durchlaufen im Durchschnitt eine Potentialdifferenz von etwa der Hälfte der im Erregerstromkreis zwischen den beiden Elektroden herrschenden Spannung U_A . Da die Ionen durch das Transportmittel stark gebremst sind, wird die hierbei gewonnene Energie in Wärme umgesetzt. Dieselbe Leistung ist nötig, um die Ladungsträger wieder bei der unteren Aufladeeinrichtung auf Erdpotential zu bringen (für die Nutzleistung ist die Spannung zwischen Erde und FARADAYkäfig zugrunde zu legen). Für $U_A = 50$ kV und einen Strom von 1,1 mA ergibt sich also ein Leistungsverlust für die untere und obere Aufladeeinrichtung zusammen von etwa

$$N_A = 1/2 \cdot U_A \cdot I \cdot 4 = 0,11 \text{ kW}.$$

Ist die Stromdichte der zur Wand abfließenden Ladung konstant und nimmt das Potential linear zu, so erhält man bei 10% Ladungsverlust $N_T = 0,055$ kW. Die Isolationsverluste sind demgegenüber vernachlässigbar klein. Mit einem Wirkungsgrad von Pumpe und Motor von 60% erhält man für den Gesamtwirkungsgrad der Anlage

$$\eta_{ges} = \frac{N}{N + N_V} \cdot 0,6 \sim 35\%. \quad (11)$$

Die Pumpe müßte in vorliegendem Beispiel 20,4 l/sec einen Druck von 0,8 kg/cm² fördern; die abgegebene Motorleistung müßte 2,4 kW betragen.

Der größte Anteil der Verluste entfällt auf die Reibungsverlustleistung N_R . Für den Hohlzylinder gilt:

$$N_R = \frac{0,04 \cdot l \cdot U \cdot w^3 \cdot \gamma}{\sqrt[4]{Re \cdot g}} \quad (12)$$

Die Gleichung enthält auch die Variablen, die für die Verluste in den Umlenkteilen im wesentlichen maßgebend sind. Die Transportlänge kann wegen der Überschlaggefahr längs der Rohrwand nicht kleiner gemacht werden. Verringerung des Umfanges U führt zu einer entsprechenden Verringerung der Nutzleistung nach sich; der Einfluß der in der vierten Potenz auftretenden REYNOLDSSchen Zahl ist gering. Die Beziehung (9) für die Nutzleistung die Größen w und F nur in der ersten Potenz, die Gleichung (12) für N_R jedoch w in der dritten Potenz enthält, wäre eine Verringerung der Reibungsverluste ohne Leistungsabgabe durch Verringerung der Geschwindigkeit bei Vergrößerung des Querschnittes möglich. Eine Vergrößerung des durchströmten Querschnittes kann jedoch wegen der vorgegebenen Grenzfeldstärke und damit verbundenen Raumladung nur durch Vergrößerung des Umfanges U , oder durch Ineinanderschachteln mehrerer Flüssigkeits-Hohlzylinder mit unterschiedlicher abwechselnder Polarität erreicht werden. Während aber beim Bandgenerator die Außenabmessungen proportional der Bandbreite sind, sind sie beim Flüssigkeitsgenerator nur proportional $\frac{U}{\pi}$.

2. Aufladung des Transportmittels.

Für die Aufladung des Transportmittels bestehen verschiedene Möglichkeiten:

a) Ladungstrennung im Transportmittel selbst durch Entfernung bzw. Neutralisierung einer Art der Ladungsträger, z.B. durch Ionisierung des flüssigen Transportmittels in einem starken inhomogenen Feld (s. Abb. 2),

b) Ionisierung des Transportmittels durch eingeschossene Ionen und Trennung durch ein starkes elektrisches Feld, c) Aufladung durch Trennung von Ladungen an Grenzflächen.

b) Aufladung durch Injektion des Transportmittels mit Ladungsträgern einer Polarität, z.B. Aufladung durch Elektrodialyse, c) Aufladung mittels einer Gasentladung nach Abb. 3, d) Aufladung durch Kombination einer Gasentladung mit dem Vorgang der Elektrodialyse.

Wir diskutieren je eine Anordnung beider Gruppen. Zur Aufladung des flüssigen Transportmittels durch Ladungstrennung in einem starken inhomogenen Feld wird zwischen einer zylindrischen Elektrode und einem in der Achse angeordneten dünnen Draht ein elektrisches Feld erzeugt, das in der Nähe des Drahtes so stark ist, daß es die Ionisierung des Transportmittels hervorruft. Im Draht wandernde Ionen haben nur einen kurzen Weg in einem Feld zunehmender Stärke zurückzulegen; gerade umgekehrt sind die Verhältnisse für Ionen mit entgegengesetztem Ladungsvorzeichen. Man kann, wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Transportmittels richtig gewählt ist, mitgerissen werden, während die anderen sich am Draht neutralisieren.

Die Transportflüssigkeit ist also nach Passieren dieses Elektrodensystems elektrisch aufgeladen.

Die Aufladung des Transportmittels mittels einer Gasentladung kann folgendermaßen geschehen: Die Transportflüssigkeit füllt das Rohr und durch Löcher in der Rohrwand auch einen Teil des in der Abbildung 3 das Rohr ringförmig umgebenden Raumes. Der Flüssigkeitsspiegel in diesem ringförmigen Raum ist so hoch, daß das darüber befindliche Gas durch die Löcher der Rohrwand keine Verbindung mit dem Rohrinnenen hat.

Erzeugt man zwischen Elektrode A und Spitzen Sp einen genügend hohen Potentialunterschied, so bildet sich in dem Gasraum eine Entladung aus. Ionen vom entgegengesetzten Vorzeichen der Elektrode A dringen in die Flüssigkeit ein und werden nach Passieren der Rohrwand von der Transportflüssigkeit mitgerissen. Die Anwesenheit des durchlöcherten Rohrstückes ist nur notwendig, um zu verhindern, daß das Gas herausgespült wird. Bei der praktischen Erprobung wurde mit der Anordnung von Abb. 3 ein Strom von 2 μ A erreicht, mit einer Erregungsspannung von 25 kV.

c) Selbsterregung. Bei der Aufladung des Öls im Inhomogenfeld oder durch Gasentladung würde im Idealfalle, d. h. ohne Berücksichtigung der Isolationsverluste, zwischen den beiden Elektroden kein Strom fließen. Es müßte also genügen, die Elektroden einmal aufzuladen, damit der geerdete Draht bzw. die Nadeln fortwährend Ladung an das Öl abgeben, wenn diese laufend vollständig durch das Transportmittel weggeführt wird. Die zur Aufladung des Transportmittels erforderliche Energie wird also, abgesehen von der Arbeit für die Ladungstrennung, an sich nicht dem Erregerstromkreis, sondern der kinetischen Energie des Transportmittels entnommen. Bei kleinen Isolationsverlusten läßt sich folglich eine Maschine durch Ausnutzung der beim Durchströmen des Transportmittels durch eine Düse geeigneten Materials entstehenden Ladungstrennung selbsterregt bauen. Wenn einmal Raumladung im Transportmittel vorhanden ist, kann ein Teil davon abgezweigt werden zur Deckung der an diesen Elektroden auftretenden Ladungsverluste, die ja mit steigender Ladungsdichte zunehmen.

Die Grundgedanken sind dieselben wie sie den selbsterregten Bandgeneratoren nach NEUBERT [7], KOSSEL [8] und HEISE [9] zugrunde liegen.

Die Entladung des Transportmittels kann in bekannter Weise durch Einleitung in einen FARADAY-Käfig erreicht werden, wo das Feld der Raumladung das Abwandern der Ladungsträger an die Wand bewirkt.

II. Experimentelle Untersuchungen zur Aufladung des Transportmittels.

Nach den verschiedenen Möglichkeiten von Aufladung und Transport wurden eine größere Zahl von Anordnungen gebaut und untersucht. Wir geben

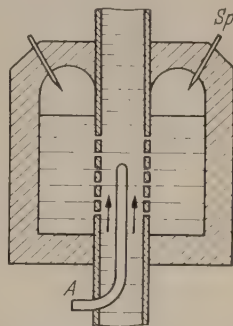


Abb. 3. Anordnung zur Aufladung des Transportmittels durch Gasentladung ($\frac{1}{4}$ natürliche Größe).

im folgenden einige Erfahrungswerte, die mit einem einfachen Mechanismus der Aufladung im inhomogenen Zylinderfeld gewonnen wurden: Durch eine Pumpe wurde das Öl in einer geschlossenen Leitung umgewälzt. Das Transportmittel passierte zwischen Aufladevorrichtung und Entladungsgefäß ein Glasrohr von 10 mm Innendurchmesser und 1,4 m Länge. Die

sucht und experimentell nachgewiesen. Verschiedenen Anordnungen zur Aufladung von Öl und das Verhalten der aufgeladenen Flüssigkeit beim Transport werden diskutiert. In einem einfachen Modell aufbau mit einem Transportzylinder von 1 cm Durchmesser wurde ein Strom von $6\mu\text{A}$ erzielt. Es wird abgeschätzt, daß ein Generator für 1 MV bei einem Strom von

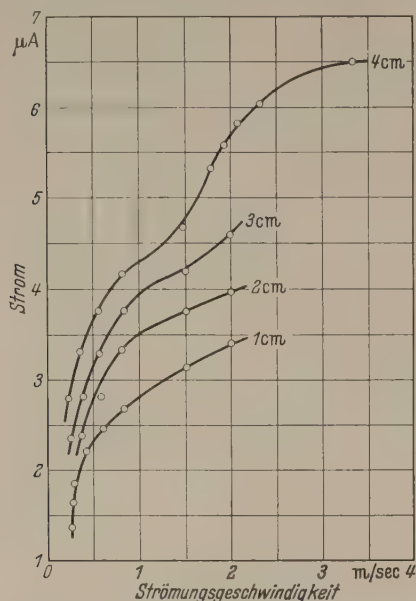


Abb. 4. Aufladung im zylindrischen Feld: Strom in Funktion der Strömungsgeschwindigkeit des Öls. Erregungsspannung 21 kV; Parameter: Länge des Zylinderfeldes.

mit dieser Anordnung erzielten Ergebnisse sind in den Diagrammen der Abb. 4 und 5 dargestellt.

Abb. 4 zeigt z. B. die Abhängigkeit des Stromes von der Länge des Aufladezylinders bei einer Erregungsspannung von 21 kV. Die Fördermenge der Pumpe war bei einer Ölgeschwindigkeit von 3 m/sec im Glasrohr etwa $240\text{ cm}^3/\text{sec}$. Zu dem hierbei erzielten Strom von $6\mu\text{A}$ gehört eine mittlere Raumladungsdichte von etwa $2,3 \cdot 10^{-8}\text{ Coul./cm}^3$.

Die Übertragung dieser Ergebnisse auf die unserer Abschätzung zugrunde gelegte Anordnung läßt einen Strom von 1 mA erwarten.

Zusammenfassung.

Die Möglichkeit, einen Generator nach VAN DE GRAAFF unter Verwendung eines flüssigen Isolierstoffes als Transportmittel zu betreiben, wurde unter-

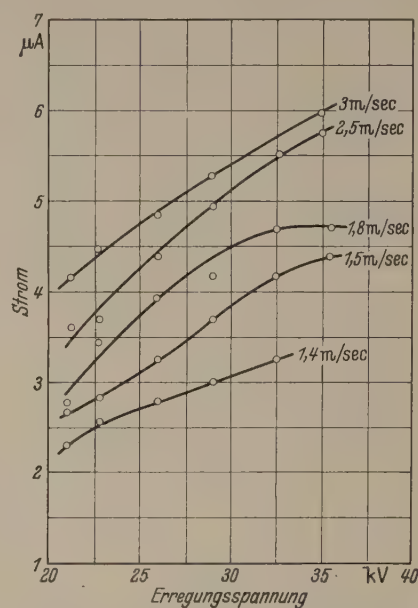


Abb. 5. Aufladung im zylindrischen Feld: Strom in Funktion der Erregungsspannung. Parameter: Strömungsgeschwindigkeit des Öls; Länge des Zylinderfeldes: 3 cm.

1 mA in einem Druckgefäß oder Vakuumbehälter von 1 m Durchmesser und etwa 1,5 m Höhe untergebracht werden kann.

Literatur. [1] VAN DE GRAAFF, R. I.: Phys. Rev. 38, 191 (1931). VAN DE GRAAFF, R. I., K. T. COMPTON und L. C. VAN ATTA: Phys. Rev. 43, 149 (1933). — [2] TRUMP, I. G. und R. I. VAN DE GRAAFF: Phys. Rev. 55, 1160 (1939). — [3] KOSSEL, W.: Z. Physik 110, 334 (1938). — [4] PAUTHENIER, M. und M. MOREAU-HANOT: J. Physique et Radium 8, 193 (1937). — [5] TERUYAMA, Y.: Arch. Elektr. 19, 31 (1927). — [6] NIKURADSE, A.: Arch. Elektr. 20, 403 (1928). — [7] NEUBERT, U.: Z. Physik 110, 334 (1938). — [8] KOSSEL, W.: Z. Physik 111, 26 (1938/39). — [9] HEISE, F.: Z. Physik 116, 317 (1940).

Dipl.-Phys. K. JANNER, Dipl.-Ing. S. MAGUN
und Prof. Dr. E. SCHOPPER,

I. Phys. Inst. der T. H. Stuttgart
und Hochspannungslaboratorium Hechingen
des Max-Planck-Instituts für Physik der Stratosphäre.

Studie zur Photoplastizität von Celluloid am Rohr unter Innendruck*.

Von ERNST MÖNCH und RUDOLF JIRA.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 24. März 1955.)

In einer früheren Arbeit [1] wurde Celluloid als Modellmaterial für ebene elasto-plastische spannungs-optische Versuche vorgeschlagen. Celluloid zeigt im Zerreißversuch bei genügend langsamer Verformung eine ähnliche Spannungs-Dehnungslinie wie weicher

* Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Untersuchungen in dankenswerter Weise unterstützt.

Stahl und ist daher geeignet solche plastische Spannungszustände modellmäßig wiederzugeben, die in Konstruktionsteilen aus Stahl auftreten.

Ein dem Stahl ähnliches plastisches Verhalten des Modellmaterials beim einachsigen Zugversuch bietet indessen noch keine Gewähr dafür, daß sich auch zweidimensionale elastoplastische Spannungszustände

Modell ähnlich ausbilden wie im Stahl. Damit dies tritt, muß auch das plastische Verhalten des Materials gegenüber mehrachsigen Spannungszuständen selbe sein wie bei Stahl.

In der Plastizitätstheorie [2] wird angenommen, daß die plastische Verformung, insbesondere der Übergang vom Elastischen zum Plastischen, bestimmt wird durch die oktaedrale Schubspannung τ_{okt} , die aus den Hauptspannungen $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, durch die Beziehung verknüpft ist.

$$\tau_{\text{okt}} = \frac{1}{2} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}. \quad (1)$$

Bei „Idealplastizität“ wird τ_{okt} im ganzen plastischen Gebiet als konstant angesehen. Eine noch mehr der Wirklichkeit entsprechende Hypothese nimmt an, daß τ_{okt} eine Funktion der oktaedralen Schiebung

$$\gamma_{\text{okt}} = \frac{2}{3} \sqrt{(\bar{\epsilon}_1 - \bar{\epsilon}_2)^2 + (\bar{\epsilon}_2 - \bar{\epsilon}_3)^2 + (\bar{\epsilon}_3 - \bar{\epsilon}_1)^2} \quad (2)$$

Für Stahl und andere bildsame Metalle haben Versuche eine gute Übereinstimmung dieser Hypothese mit der Wirklichkeit ergeben.

In der erwähnten Arbeit [1] wurde ein spannungsoptischer elasto-plastischer Versuch mit einem auf die Biegung beanspruchten stark gekrümmten Stab aus Celluloid durchgeführt. Der dabei auftretende dreidimensionale Spannungszustand wurde unter Zuhilfenahme der erwähnten Hypothese berechnet, wurde also auch als für Celluloid gültig angenommen. Unter dieser Voraussetzung lieferte der Versuch das Ergebnis, daß die Dispersion der Doppelbrechung, die bei Celluloid auftritt, ein Maß für die plastische Verformung γ_{okt} ist. Dieser Umstand wäre, wenn er bestätigt werden sollte, von großer Bedeutung für die spannungsoptische Spannungs-optik. Im Zuge begonnener eingehenderer Untersuchungen sollte daher zunächst geprüft werden, ob tatsächlich auch für Celluloid die übliche Plastizitätstheorie gilt, die sich für die polykristallinen aufgebauten Körper als zutreffend erweisen hat. In der Arbeit [1] war dies angenommen, war nicht bewiesen worden. Zwar setzt die Theorie, daß τ_{okt} und γ_{okt} als plastizitätsbestimmend ansieht, nichts voraus polykristallinen Aufbau voraus. Trotzdem muß aber die Frage erst experimentell geklärt werden, ob auch bei plastischen Kunststoffen, die man sich aus langen Fadenmolekülen aufgebaut vorstellen muß, die übliche Theorie anwendbar ist.

Die beste und vielleicht überhaupt einzige Möglichkeit einen genau definierten homogenen zweiachsigen plastischen Spannungszustand zu erzeugen, besteht darin, ein dünnwandiges Rohr unter Anwendung von Innendruck zu verformen. Wird durch den Innendruck p allein belastet, so ist die Hauptspannung σ_t in Richtung der Rohrachse halb so groß wie die tangential zum Querschnittskreis wirkende Hauptspannung σ_l . Die radiale Spannung σ_r ist klein und kann zu null angenommen werden:

$$\sigma_t = \frac{\sigma_l}{2}; \quad \sigma_r = 0. \quad (3)$$

¹ $\bar{\epsilon}_1, \bar{\epsilon}_2, \bar{\epsilon}_3$ sind die sogenannten natürlichen Dehnungen: $\bar{\epsilon}_1 = \ln(1 + \epsilon_1)$ usw., $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ die Hauptdehnungen. Gl. (2) ist streng genommen nur, wenn Spannungs- und Deformationstensor koaxial und die Hauptspannungen untereinander in konstantem Verhältnis bleiben. Dies ist bei den hier beschriebenen Versuchen der Fall.

Es bietet sich also damit die Möglichkeit einen zweiachsigen plastischen Spannungszustand nach Gleichung (3) mit einem durch gewöhnlichen Zugversuch erzeugten einachsigen Spannungszustand zu vergleichen. Hat die für Metalle gültige Plastizitätshypothese auch für Celluloid Gültigkeit, so müssen, wenn man aus beiden Versuchen τ_{okt} über γ_{okt} aufträgt, diese Kurven zusammenfallen.

Für die Aufstellung der Beziehungen zwischen den Hauptspannungen $\sigma_t, \sigma_l, \sigma_r$ und den Hauptdehnungen $\epsilon_t, \epsilon_l, \epsilon_r$ gelten die Regeln der Plastizitätstheorie (vgl. [2], S. 229), daß das Volumen erhalten bleibt¹ und die Mohrschen Kreissysteme für Spannungen und Dehnungszunahmen ähnlich sind. Da das Verhältnis der Spannungen untereinander konstant bleibt, können anstatt der Dehnungszunahmen die Dehnungen selbst geschrieben werden und zwar ist es genau genug, da maximale Dehnungen von wenig mehr als 10% vorkamen, die auf die ursprüngliche Länge bezogenen Dehnungen ϵ , anstatt der „natürlichen“ Dehnungen $\bar{\epsilon} = \ln(1 + \epsilon)$ zu verwenden². Es ist also:

$$\epsilon_t + \epsilon_l + \epsilon_r = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\sigma_t - \sigma_l}{\sigma_l - \sigma_r} = \frac{\epsilon_t - \epsilon_l}{\epsilon_l - \epsilon_r}. \quad (4)$$

Unter Verwendung von (3) und (2) gilt demnach für die Verformungen des Rohrs:

$$\epsilon_r = -\epsilon_l, \quad \epsilon_t = 0, \quad \gamma_{\text{okt}} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \epsilon_l. \quad (5)$$

und für die Spannung σ_t unter Berücksichtigung der Formänderungen

$$\sigma_t = p \frac{d_0}{2 \cdot h_0} (1 + \epsilon_l)^2, \quad (6)$$

wobei p den Innendruck und d_0 und h_0 Durchmesser und Wandstärke vor der Belastung bedeuten.

Die oktaedrale Schubspannung ergibt sich aus (1) mit (3) zu

$$\tau_{\text{okt}} = \frac{\sigma_l}{\sqrt{6}}. \quad (7)$$

Für den einachsigen Zugversuch liefert eine analoge Betrachtung:

$$\gamma_{\text{okt}} = \sqrt{2} \cdot \epsilon_z, \quad \sigma_z = \frac{P}{F_0} (1 + \epsilon_z), \quad \tau_{\text{okt}} = \frac{\sqrt{2}}{3} \sigma_z, \quad (8)$$

wobei P die Kraft, σ_z die Spannung, ϵ_z die Dehnung in Zugrichtung bedeuten.

Der Rohrversuch wurde mit einem kalibrierten Celluloidrohr³ von 35,6 mm Außendurchmesser und 1,5 mm Wandstärke durchgeführt das durch Böden im Abstand von 100 mm abgeschlossen und mit Wasser gefüllt war. Gemessen wurde der Innendruck p , die Vergrößerung des Außendurchmessers, aus der sich die Dehnung ϵ_t ergab, und der spannungsoptische Effekt mittels Kompensation durch Viertelwellenplatte [3].

Für den Zugversuch wurden aus einem Celluloidrohr der gleichen Produktionsserie 2 Streifen herausgeschnitten, die aufeinandergelegt und an beiden Enden in einen Einspannkopf eingegossen wurden. Auf diese

¹ Daß sich im elastischen Bereich das Volumen ändert, ist hier nicht berücksichtigt.

² Daher wird auch in folgendem in Gl. (2) die Bezeichnung γ_0 anstatt γ_{okt} gebraucht.

³ Die Rohre wurden in dankenswerter Weise von der Celluloidfabrik Speyer, Franz Kirmeyer GmbH, zur Verfügung gestellt.

Weise war bei der Beobachtung im polarisierten Licht der optische Weg derselbe wie beim Rohrversuch. Gemessen wurde außerdem die Zugkraft und die Längsdehnung längs einer Meßstrecke von 15 mm.

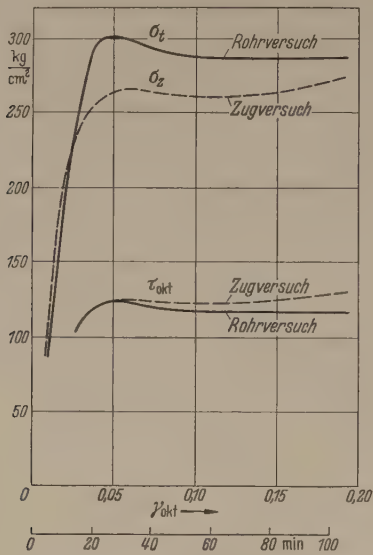


Abb. 1. Spannungen beim Rohr unter Innendruck und beim Zugversuch unter gleicher zeitlicher Änderung der oktaedralen Schiebung γ_{okt} .
Obere Kurven: Tangentialspannung σ_t beim Rohrversuch und Zugspannung σ_z beim Zugversuch.
Untere Kurven: Die aus beiden Versuchen berechnete oktaedrale Schubspannung τ_{okt} .

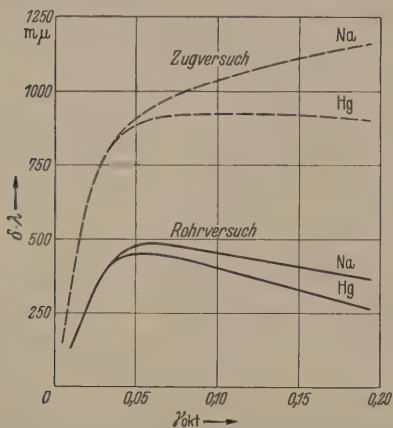


Abb. 2. Die während beider Versuche gemessenen Gangunterschiede. Die obere Kurve jedes Kurvenpaares zeigt den Verlauf des Gangunterschiedes bei Na-Licht (Wellenlänge $\lambda = 589,3 \text{ m}\mu$), die untere Kurve den Verlauf bei blauem Hg-Licht ($\lambda = 435,8 \text{ m}\mu$).

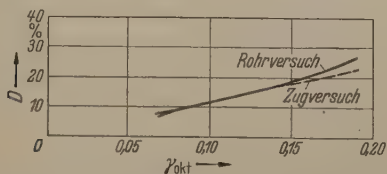


Abb. 3. Die aus Abb. 2 auf Grund von Gl. (9) berechnete Dispersion der Doppelbrechung für beide Versuche.

Wichtig war, daß beide Versuche mit gleicher Verformungsgeschwindigkeit durchgeführt wurden, da bei Celluloid, wie überhaupt bei allen Kunststoffen, die Spannungs-Dehnungsline stark zeitabhängig ist. Beim Rohrversuch war die zeitliche Änderung von ϵ_t $0,0674/\text{h}$, beim Zugversuch diejenige von ϵ_z $0,0779/\text{h}$. Dies bedeutet nach (5) und (8) in beiden Fällen ein $d\gamma_{\text{okt}}/dt$ von $0,110/\text{h}$.

In Abb. 1 ist zunächst der Verlauf der Tangentialspannung σ_t beim Rohrversuch und der Zugspannung σ_z beim Zugversuch über dem Verformungsmaß γ_{okt} aufgetragen. σ_t und σ_z sind aus den gemessenen Werten von p und ϵ_t bzw. P und ϵ_z nach (6) und berechnet worden. Im gleichen Bild ist auch die oktaedrale Schubspannung τ_{okt} für beide Versuche, sich aus (7) und (8) errechnete, eingetragen. Die Kurven decken sich im Übergangsgebiet vollkommen und fallen auch noch im anschließenden plastischen Bereich praktisch zusammen. Sie rechtfertigen damit eindrucksvoll die Annahme, daß auch für Celluloid die oktaedrale Schubspannung plastizitätsbestimmend ist. Die geringe Abweichung der Kurven voneinander in ihrem weiteren Verlauf kann damit erklärt werden, daß dort die Verformung des Rohres schon ungleichmäßig war. Aber im Übergangsgebiet ist die Übereinstimmung nahezu vollkommen und zeigt also auf jeden Fall, daß die Fließgrenze durch τ_{okt} bestimmt wird. Wäre z. B. die maximale Schubspannung maßgebend für die Plastizität, so müßten die Kurven von σ_t und σ_z in Abb. 1 zusammenfallen. Sie weichen aber namentlich im Übergangsgebiet so stark voneinander ab, daß τ_{max} auf jeden Fall als maßgebende Größe für die Plastizität ausscheidet. Man könnte höchstens noch einwenden, daß es nur eine Annahme war γ_{okt} als Verformungsmaß zugrunde zu legen. Wenn nicht γ_{okt} , sondern eine andere Formänderungsgröße den Gangunterschied bestimmt, hätte man die zeitliche Änderung dieser Größe bei beiden Versuchen gleich halten müssen anstatt derjenigen von γ_{okt} . Es könnte sich jedoch, wenn dies wirklich der Fall sein sollte, nur um eine geringfügige Verschiebung der Verformungsgeschwindigkeiten beider Versuche gegeneinander handeln, die den Verlauf der Kurven von Abb. 1 nicht wesentlich ändern würde. Selbst wenn man z. B. den Zugstab mit der doppelten Verformungsgeschwindigkeit verformt hätte, lägen seine Spannungs-Dehnungskurven in Bild 1 nur um etwa 5% höher und dann würden sich die Kurven von τ_{okt} immer noch besser decken.

In Abb. 2 ist der während beider Versuche gemessene spannungsoptische Effekt aufgetragen. Er wurde jeweils die Isochromatenordnung δ bei Natriumlicht und beim Licht der blauen Quecksilberlinie gemessen und mit der zugehörigen Wellenlänge λ multipliziert, aufgetragen. Daraus wurde die in [1] als Maß für die Dispersion vorgeschlagene Größe

$$D = \frac{(\delta \cdot \lambda)_{\text{Na}} - (\delta \cdot \lambda)_{\text{Hg}}}{(\delta \cdot \lambda)_{\text{Na}}}$$

berechnet und für beide Versuche in Abb. 3 aufgetragen. Die gute Übereinstimmung bekräftigt die in [1] aufgestellte Behauptung, daß die Dispersion ein Maß für γ_{okt} sei.

Die beschriebenen Untersuchungen haben somit für die ebenen Spannungszustände σ , 0 und σ , $\sigma/2$ bestätigt, daß man bei ihnen auch in Celluloid die oktaedrale Schubspannung τ_{okt} als plastizitätsbestimmend ansehen darf und daß ferner die Dispersion der Doppelbrechung als Maß für die oktaedrale Schiebung gelten kann. Wegen der grundsätzlichen Bedeutung dieses Ergebnisses werden weitere Versuche durchgeführt.

¹ Dies geht aus Abb. 1 der Arbeit [1] hervor.

werden, die zeigen sollen, ob diese Annahmen auch bei anderen Spannungszuständen berechtigt sind.

Zusammenfassung.

Ein Celluloidrohr wurde durch Innendruck plastisch verformt. Auf diese Weise kann ein genau definierter homogener zweiachsiger Spannungszustand auch im Graphiten erzeugt werden. Durch Vergleich mit einachsiger Zug ergibt sich, daß auch bei Celluloid wie bei Metallen die oktaedrale Schubspannung für das plastische Verhalten maßgebend ist. Ferner wird die früher

aufgestellte Behauptung, daß die Dispersion der Doppelbrechung als Maß für den Grad der plastischen Verformung angesehen werden kann, erneut bestätigt.

Literatur. [1] MÖNCH, E.: Z. angew. Physik **6**, 371 (1954). — [2] NADAI, A.: Theory of Flow and Fracture of Solids, New York — Toronto — London 1950. — [3] MESMER, G.: Spannungsoptik, Berlin 1939 S. 59.

Prof. Dr. ERNST MÖNCH,

Dipl.-Ing. RUDOLF JIRA.

Mechanisch-technisches Laboratorium der TH München.

Berichte.

Neuere Untersuchungen an Graphit.

Von RICHARD ARNOLD.

Mit 6 Textabbildungen.

(Eingegangen am 6. Mai 1955.)

A. Allgemeine Betrachtungen.

Graphit, besonders in der künstlichen polykristallinen Form, spielt heute in der Technik und Wissenschaft eine sehr bedeutende Rolle. So ist es verständlich, daß in den letzten Jahren an vielen Stellen zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden sind, um die grundlegenden Eigenschaften dieses Materials zu studieren. Die früheren Ergebnisse sind nämlich zum Teil sehr widersprechend und vielfach unbefriedigend. Die Hauptschwierigkeit liegt darin, daß man selten gut ausgebildete Einkristalle findet; da die Bindungskräfte zwischen den einzelnen Schichten gering sind, ist es z. B. erst in den letzten Jahren gelungen, mit sorgfältigen Messungen den elektrischen Widerstand des Einkristalls zu bestimmen, wenn auch die Ergebnisse noch von vielen Seiten angezweifelt werden. Der Sinn dieses Berichtes ist es, die neuen Untersuchungen zusammenzutragen, die Probleme aufzuzeigen und die Ergebnisse zu vergleichen.

B. Die Kristallstruktur des Kohlenstoffs.

1. Graphit.

Reiner Kohlenstoff tritt bekanntlich in verschiedenen Modifikationen auf, z. B. Diamant, Graphit und Ruß. Der erstere kristallisiert in der nach ihm benannten kubischen Struktur (O_h^7). Mit diesem Typ wollen wir uns hier nicht näher beschäftigen. Nach der klassischen Vorstellung bildet Graphit ein hexagonales Schichtgitter (D_{6h}^4) mit den Gitterkonstanten $a = 6,69 - 6,71$ AE und $c = 2,46$ AE. Die Angaben für c , den Schichtebenenabstand, streuen etwas; das liegt an der mehr oder weniger starken Verbreiterung der (00l)-Röntgenreflexe. Nach FRANKLIN [1] hat Graphit einen festen Schichtebenenabstand. Mit einigen Korrekturen kann man aus den verbreiterten Reflexen den richtigen Wert errechnen.

Soweit zur klassischen Struktur des Graphits. Als erste wiesen wohl FINCH und WILMAN [2] auf das Auftreten von anomalen Beugungslinien hin, die mit der gewöhnlichen hexagonalen Struktur nicht in Einklang zu bringen sind. Solche anomalen Reflexe treten wohl bei Elektronenbeugungsaufnahmen auf als

auch im Röntgendiagramm (TAYLOR und LAIDLER [3]). Die Vermutung lag nahe, daß es sich um Verunreinigungen handelt. Diese Ursache dürfte ausgeschlossen sein, da man diese anomalen Reflexe sowohl in Naturgraphiten von allen möglichen Fundorten als auch in Kunstgraphiten findet. TAYLOR und LAIDLER [3] gelang es, diese Linien durch anodische Oxydation in $H_2SO_4 + HNO_3$ zum Verschwinden zu bringen; andererseits konnte LUKESH [4] durch Bromierung diese Reflexe erzeugen. LIPSON und STOKES [5] kommen zu dem Schluß, daß Graphit nicht in der klassischen hexagonalen Struktur kristallisiert, sondern Rhomboeder (D_{3d}^5) mit den Gitterkonstanten $\alpha = 39,49^\circ$ und $a = 3,635$ AE bildet. Bei Einkristalluntersuchungen nach WEISSENBERG fand LUKESH [6] jedoch Zwillingslinien, die mit der rhomboedrigen Struktur nicht in Einklang zu bringen sind. LUKESH versucht, diese Erscheinungen durch eine Überstruktur zu erklären; die Winkel zwischen den Kohlenstoffbindungen in einer Schichtebene und auch die Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen sind nicht gleich, d. h. die drei Kohlenstoffbindungen, die in einer Ebene liegen, sind nicht gleichberechtigt. Dies führt zu einer Periodizität von 15 Ringen. Das ergäbe eine Verlängerung der a -Achse um einen Faktor 15. Die Raumgruppe der neuen Struktur ist D_{2h}^{23} . Die Untersuchungen über diesen Punkt sind zur Zeit noch nicht zum Abschluß gebracht, so daß wir keine genauen Angaben über die Struktur des Graphits machen können.¹

2. Ruß.

Die Röntgenanalyse von Ruß zeigt neben stark verbreiterten (00l)-Reflexen noch ($hk0$)-Interferenzen (HOFMANN und WILM [7]). Wir müssen daraus schließen, daß die frühere Annahme, beim Ruß handle es sich um „amorphen Kohlenstoff“, nicht aufrecht zu erhalten ist. Da andererseits keine gemischten Interferenzen (hkl) auftreten, ist Ruß auch kein fein verteilter Graphit. Dies führt zu der heute wohl allgemein anerkannten Vorstellung, daß Ruß aus einzel-

¹ Man vergleiche die kürzlich erschienene Arbeit von BOEHM, H. P. und U. HOFMANN: Z. S. anorg. u. allg. Chem. **278**, 58 (1955).

nen graphitähnlichen Lamellen besteht, die in äquidistanten Abständen angeordnet, aber sonst willkürlich orientiert sind. In der angelsächsischen Literatur hat sich dafür der terminus technicus „random layer structure“ (ungeordnete Schichtstruktur) eingebürgert. Wir dürfen dann natürlich nicht mehr von Raumgitterinterferenzen (hkl) reden, sondern müssen die Linien als Kreuzgitterinterferenzen (hk) deuten (BISCOE und WARREN [8]). Der Abstand der einzelnen Schichten ist größer als beim Graphit.

Zwischen diesen „amorphen Kohlen“ und dem Graphit bestehen Übergänge. Zur Unterscheidung des „amorphen“ oder graphitischen Charakters eines Materials wird oft die Bildung von Graphitoxyd herangezogen. Graphitoxyd bildet sich nur bei der Oxydation von Graphit mit rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat (SELVIG u. RATLIFF [9]) oder bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumchlorat (HOFMANN und FRENZEL [10]), nicht dagegen aus „amorphen Kohlen“. Graphitverbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß Fremdatome innerhalb der einzelnen Schichten eingelagert werden; dabei erfolgt eine starke Aufweitung der Schichten. „Amorphe Kohlen“ und Graphit unterscheiden sich wesentlich in ihren Reaktionen, aber diese Unterschiede sind nicht einheitlich. Wir kennen Kohlenstoffalkaliverbindungen mit K, Rb, Cs und Na. Während nun K, Rb und Cs Verbindungen aus Graphit und „amorphen Kohlen“ bilden können, ist es bisher nicht gelungen, aus Graphit die entsprechende Na-Verbindung herzustellen. Aus diesem Beispiel sieht man, daß wir mit Rückschlüssen aus dem chemischen Verhalten auf den strukturellen Aufbau der Kohlenstoffe sehr vorsichtig sein müssen.

Die „amorphen Kohlen“ können durch ihre unterschiedliche Graphitierbarkeit unterteilt werden. Mit diesem Problem hat sich FRANKLIN [1] sehr eingehend beschäftigt. Beim Erhitzen der graphitierbaren Kohlen im Bereich von 1700° C bis 3000° C nimmt der Schichtabstand ab und erreicht schließlich einen konstanten Wert von 6,71 bis 6,73 AE. Der Schichtebenenabstand entspricht also dem des Naturgraphits. Vor der Graphitierung beträgt der Abstand durchweg 6,88 AE. Im Röntgenogramm treten bei dieser Umwandlung scharfe (hkl)-Linien auf; aus den Kreuzgitterinterferenzen werden Raumgitterinterferenzen. Während der Graphitierung setzt ein starkes Kristallwachstum ein. Der Teilchendurchmesser vergrößert sich von etwa 20 AE bis 600 AE. Ob beim Übergang der „amorphen Kohlen“ zum Graphit eine kontinuierliche Abnahme des Schichtebenenabstandes stattfindet, oder ob der Vorgang diskontinuierlich erfolgt, ist noch zweifelhaft. Nach den letzten bekanntgewordenen Untersuchungen (1) erfolgt die Änderung diskontinuierlich. Danach kommen in den graphitierbaren Kohlen folgende vier Abstände vor:

- a) innerhalb eines Graphitpaketes: $c = 6,708$ AE
- b) zwischen ungeordneten Schichten: $c = 6,88$ AE
- c) reduzierter Abstand an der Grenze zwischen einem Graphitpaket und ungeordneten Schichten
- d) doppelt reduziert zwischen zwei Graphitpaketen.

Mit diesem Bild können alle beobachteten Tatsachen in befriedigender Weise erklärt werden.

Neben diesen graphitierbaren „amorphen Kohlen“ gibt es nun solche, die selbst bei stärkster Erhitzung keine Veränderung zeigen. Während, wie oben ange-

führt, bei den graphitierbaren Kohlen im allgemeinen der Abstand der Schichten 6,88 AE beträgt, ist er bei Kohlenstoffen, welche diese Umwandlung nicht zeigen durchweg größer.

Zusammenfassend müssen wir also sagen, daß aus einer Reihe von Gründen die klassische hexagonale Struktur des Graphits angezweifelt wird. Eine endgültige Lösung dieses Problems steht noch aus. Die „amorphen Kohlen“ bestehen nicht aus feinteiltem Graphit, sondern bauen sich aus graphitähnlichen Schichten auf, die äquidistant aber sonst ungeordnet übereinander liegen. Bei der Graphitierung ordnen sich die einzelnen Schichten richtig an, die Kristalle wachsen, und der Schichtabstand verkleinert sich etwas.

C. Elektrisches Verhalten.

1. Elektronenbänder und elektrische Leitfähigkeit.

Über den Zustand der Elektronen im Graphit sind einige grundlegende Untersuchungen angestellt worden. Für die reine Physik sind die Untersuchungen, die sich mit dem Einkristall beschäftigen, viel interessanter als diejenigen, die über polykristallinen Graphit angestellt worden sind. Für die Praxis spielt der Einkristall keine Rolle; es ist schon sehr schwierig, Einkristalle nur für Meßzwecke zu erhalten. Für die experimentellen Untersuchungen benutzt man nur natürliche Einkristalle aus Ceylon oder Nordamerika. Diese Einkristalle sind sehr klein, in der Größenordnung von einigen Millimetern. RYSCHKEWITSCH [11] berichtet über eine Vergrößerung von natürlichen Einkristallen durch Glühung in einer Kohlenstoffdampf-atmosphäre. Es ist nicht bekannt, ob dieses Verfahren jemals zur Anwendung gelangte.

Von WALLACE [12] wurde 1947 eine Bändertheorie des Graphits veröffentlicht. Kohlenstoff besitzt vier Valenzelektronen, drei davon werden zur Bindung in einer Schichtebene gebraucht, das vierte Elektron bewirkt die Leitfähigkeit innerhalb der einzelnen Schicht. WALLACE behandelt sowohl eine zweidimensionale Näherung als auch den gesamten dreidimensionalen Kristall. Für die elektrische Leitfähigkeit in der Schicht $\sigma_{||}$ ergibt sich für beide Modelle in erster Näherung der gleiche Wert:

$$\sigma_{||} = \frac{16 \pi e^2 \tau}{h^2 c} k T \log 2$$

τ = die reziproke Stoßzahl

c = der halbe Anstand zweier Schichten = 3,37 AE

k = BOLZMANNsche Konstante

T = absolute Temperatur

h = PLANCKsche Konstante.

Um diese Gleichung numerisch auszuwerten müssen über die freie Weglänge Annahmen gemacht werden. Sie ist nach FRÖHLICH u. MOTT [13]

$$l = C \left(\frac{T}{\Theta} \right)^{1/2} \cdot (e^{\Theta/T} - 1),$$

worin Θ die charakteristische Temperatur und C eine Konstante in der Größenordnung des atomaren Abstandes sind. Mit einem angenäherten Wert von $\Theta = 2000^\circ \text{C}$ und $C = 2 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ergibt sich ein Wert von

$$\rho_{||} = 5 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}.$$

Bei der numerischen Berechnung des „Querwiderstandes“ unter denselben Annahmen findet WALLACE [12] den Wert

$$\varrho_{\perp} = 4,8 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}.$$

Für das Widerstandsverhältnis $\frac{\varrho_{\parallel}}{\varrho_{\perp}}$ hebt sich die Stoßzahl heraus. Bemerkenswert ist die Temperaturabhängigkeit für das Verhältnis:

$$\frac{\varrho_{\parallel}}{\varrho_{\perp}} = K \frac{T}{\log T}.$$

An weiteren Ergebnissen seien aufgeführt:

Die Zahl der freien Elektronen pro Atom beträgt nach dem dreidimensionalen Modell $n_{\text{eff}} = 2,25 \times 10^{-3}$, das zweidimensionale Modell liefert den Wert $n_{\text{eff}} = 2,3 \times 10^{-4}$. Aus Halleffektmessungen findet KINCHIN [14] den Wert $5,8 \times 10^{-5}$.

Nach den neuesten Messungen von PRIMAK und FUCHS [15] betragen die spezifischen Widerstände längs und quer zur Schichtung

$$\varrho_{\parallel} = 3,85 \times 10^{-5} \text{ Ohm cm}$$

$$\text{und } \varrho_{\perp} = 5,2 \times 10^{-3} \text{ Ohm cm}.$$

Diese Messungen von PRIMAK und FUCHS sind mit einer sehr großen Sorgfalt durchgeführt, die zum Teil die Schwierigkeiten umgehen, die sonst bei Untersuchungen an Einkristallen auftreten. Daß die Widerstandsbestimmungen an Einkristallen nicht einfach sind, beweist die Vielzahl von Ergebnissen, die um drei Zehnerpotenzen streuen [16], [17]. PRIMAK und FUCHS legen sehr großen Wert auf reines Ausgangsmaterial, die spektralanalytischen Ergebnisse werden angeführt. Sie geben nicht nur die absoluten Werte ϱ_{\parallel} und ϱ_{\perp} , die Widerstände längs und quer zur Schichtung an, sondern es wird auch deren Quotient $r = \sqrt{\varrho_{\parallel}/\varrho_{\perp}}$ bestimmt. Wenn auch diese drei Werte ϱ_{\perp} , ϱ_{\parallel} und r nicht ganz übereinstimmen, so kann man doch aus der Abweichung, die einen Faktor von 1,5 ausmacht, schließen, daß Fehler in der Größenordnung von 1 oder 2 Zehnerpotenzen unwahrscheinlich sind.

Von wesentlich tieferer Bedeutung als diese Übereinstimmung von Meßwerten mit der Theorie, die sich auf die höchst unsichere Abschätzung der charakteristischen Temperatur stützen muß, ist der Verlauf der Energiebänder. Hier liegt der eigentliche Kern des Problems, und es muß die Frage entschieden werden, wie die Leitfähigkeit des Graphits zustande kommt, ob es sich um einen Halbleiter mit einer sehr kleinen, eventuell gegen Null gehenden Energielücke zwischen dem Leitfähigkeitsband und Valenzband handelt oder ob metallische Leitung vorliegt. WALLACE [12] findet mit Hilfe eines zweidimensionalen Modells, daß die Funktion $N(E)$ auf Null zurückgeht; beim dreidimensionalen Modell überlappen sich die Bänder etwas. COULSON und TAYLOR [18] kommen zu ähnlichen Schlüssen, ebenso BARRIOL und METZGER [19]: an der Ecke der BRILLOUIN-Zone überlappen sich die Bänder. Abb. 1 zeigt den berechneten Verlauf von $N(E)$ nach COULSON und TAYLOR [18] für ein dreidimensionales Modell.

Diese rein theoretischen Arbeiten sind von mehreren Seiten mit den experimentellen Messungen verglichen worden, durch die z. T. diese Grundvorstellungen in entsprechender Weise abgeändert worden sind. An erster Stelle sind hier die Untersuchungen von S. MROZOWSKI [20] zu nennen. MROZOWSKI ver-

wendet allerdings nur polykristallines Material. Die für Einkristalle aufgestellte Theorie muß erweitert werden, indem man die Wechselwirkungen an den Kristallitgrenzen zusätzlich berücksichtigt. Dies geschieht im allgemeinen so, daß man neben der Stoßzeit τ_p an den Gitterschwingungen (Phononen) noch den Einfluß der Grenzen τ_g betrachtet, so daß die Stoßzahlen reziprok addiert werden.

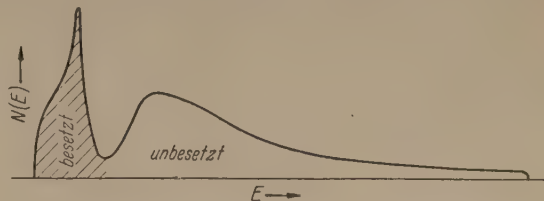


Abb. 1. Verlauf der Funktion $N(E)$ nach dem dreidimensionalen Modell von C. A. COULSON und R. TAYLOR [18].

Üblicherweise wird $1/\tau_g$ als unabhängig von der Temperatur angenommen (TYLER und WILSON [21], BOWEN [22]. MROZOWSKI führt weiterhin noch einige Faktoren ein, welche die geometrische Ausrichtung der Kristalle zur Richtung des Stromflusses, die vom Einkristall abweichende Dichte polykristallinen Materials und die Porosität berücksichtigen. Trotz aller dieser Korrekturen kann von einer Übereinstimmung des elektrischen Widerstandes mit der Theorie von WALLACE keine Rede sein. Abb. 2 gibt eine Widerstandstempertur-Kurve nach eigenen Messungen wieder [23]. MROZOWSKI, der Meßwerte verschiedener Autoren aneinandergesetzt hat, erhält einen ähnlichen Verlauf, nur liegt bei ihm das Minimum des Widerstandes bei tieferen Temperaturen.

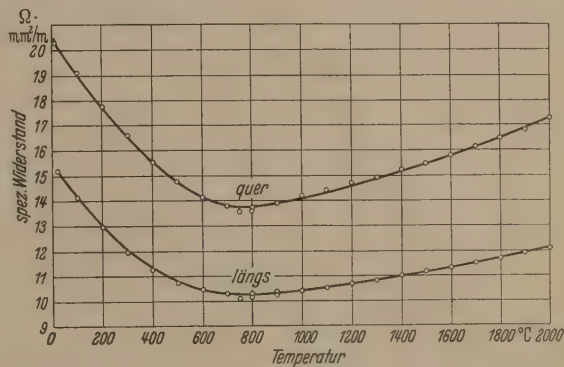


Abb. 2. Temperaturverlauf des elektrischen Widerstandes von polykristallinem Graphit längs und quer zur Schichtung nach R. ARNOLD [23].

Ein derartiger Temperaturverlauf kann durch die Annahme einer Energielücke zwischen den Bändern erklärt werden. Diese Lücke ist allerdings nur sehr schmal. Man könnte sich vorstellen, daß die Diskrepanz zwischen der Theorie für den Einkristall und dem experimentellen Befund für polykristallines Material auf das Vorhandensein der Kristallitgrenzen, da wir keine unendlich ausgedehnten Graphitschichten haben, zurückgeführt werden kann. Dafür ist die Lücke aber wieder zu breit.

In den letzten Jahren sind einige Ansätze gemacht worden, um hier weiterzukommen. HORTON und TAUBER [24] weisen darauf hin, daß sich bei Benutzung des LUKESH-PAULINGschen Modells eine Energielücke ergibt. MROZOWSKI hat ebenfalls die Vorstellungen von WALLACE und COULSON abgeändert [25].

Über die Zahl der Ladungsträger geben Messungen des HALL-Effektes und der Thermokraft Auskunft. LOEBNER [26] hat die Thermospannung von Graphit gegen Pt gemessen. Der Verlauf der differentiellen Thermokraft als Funktion der Behandlungstemperatur der untersuchten Kohlenstoffe zeigt ein starkes Maximum bei einer Glühtemperatur von 2200°C. Man kann so sehr deutlich den Einfluß des mit „Graphitierung“ bezeichneten Vorganges bei der Umwandlung von „amorphen Kohlenstoffen“ verfolgen. Der HALL-Effekt zeigt einen ganz ähnlichen Verlauf, wie aus Abb. 3 zu ersehen ist (KINCHIN [14], DONOGHUE und EATHERLY [7]). Neben der Thermospannung und der HALL-Konstante ist in Fig. 3 noch die Änderung des spezifischen Widerstandes eingezeichnet. Der unterschiedliche Verlauf von EMK, U_H und ρ läßt tiefere

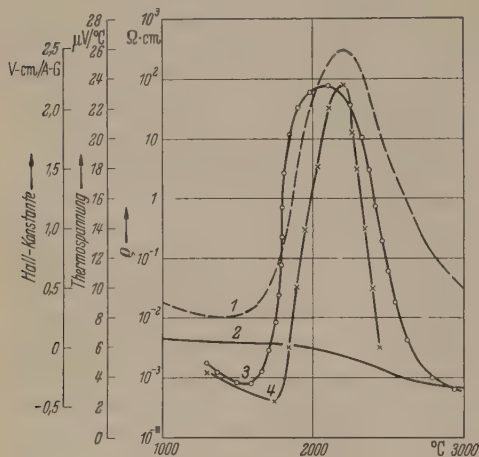


Abb. 3. Thermokraft, spez. Widerstand und Hall-Koeffizient von polykristallinem Graphit als Funktion der Glühtemperatur nach E. E. LOEBNER [26], R. ARNOLD (unveröffentlicht), J. J. DONOGHUE und W. P. EATHERLY [27] und S. MROZOWSKI [20]. 1 Thermokraft (LOEBNER); 2 Spez. Widerstand (S. MROZOWSKI); 3 Thermokraft (ARNOLD); 4 Hallkonstante (DONOGHUE).

Schlüsse auf die Umwandlungen zu. Die Thermokraft und die HALL-Spannung sind in erster Linie von der Trägerzahl abhängig. Bei den tiefen Glühtemperaturen fallen die HALL-Konstante und die Thermokraft nicht zusammen. DONOGHUE und EATHERLY [27] erwähnen nicht, ob sie Ausgangsstoffe verwendet haben, die schon vorher geglüht waren wie z. B. Kokse usw. Die Proportionalität von Thermokraft und HALL-Spannung über 1200°C läßt nach JOHNSON und LARK-HOROVITZ [28] darauf schließen, daß die niedrig (bis 1700°C) geglühten Kohlenstoffe Mangelleiter sind. Die Eigenhalbleitung macht sich erst bei höheren Temperaturen bemerkbar, wie auch durch eigene Untersuchungen festgestellt werden konnte.

Man kann sich vom Vorgang der Graphitierung nach MROZOWSKI [20] folgendes Bild machen:

Im Bereich bis 1200°C erfolgt eine starke Entgasung und Schrumpfung des Materials. Die Zahl der Fehlstellen steigt sehr stark an. Die bis 2000°C geglühten „harten“ Kohlen zeigen ein ausgeprägtes Kristallwachstum, die Fehlstellen an den Kristallitgrenzen nehmen ab. Diese Ansicht wird durch das Zunehmen der HALL-Spannung und der Thermospannung unterstützt. Beide Meßgrößen wachsen, wenn die Trägerzahl abnimmt. Durch Verminderung der Kristallitgrenzen nimmt gleichzeitig die Zahl der Streuungen ab — die Beweglichkeit steigt — und

beide Effekte zusammen ergeben die Abnahme des elektrischen Widerstandes.

Im dritten Bereich oberhalb von 2000°C erfolgt die Graphitierung der Kohlenstoffe. Die Kristallgröße wächst stark, die Zahl der Fehlstellen vermindert sich und die Energielücke zwischen dem gefüllten und leeren Band nimmt ab. Dadurch kann man schon bei Zimmertemperatur eine viel höhere Anzahl von aktivierten Elektronen erwarten. Bestätigt wird diese Anschauung durch die Abnahme der Thermospannung und des HALL-Effektes. Auf diese Weise kann zwanglos der beobachtete Widerstandsverlauf erklärt werden.

Der experimentelle Befund kann also so zusammengefaßt werden: Die harten Kohlen sind Löcherleiter; je höher ein Material graphitiert wird, um so mehr nimmt die Zahl der Fehlstellen ab und die Energielücke wird kleiner. Im Idealfall des vollständig graphitischen Materials kann die WALLACESCHE Anschauung durchaus richtig sein: die Energielücke wird Null.

CHALKLIN [29] hat die langwelligen RÖNTGEN-Emissionsspektren von Kohlenstoff untersucht. Es ergaben sich nur geringe Unterschiede zwischen den beiden Modifikationen Graphit und Diamant. Letzterer zeigt im Gegensatz zu anderen Kohlenstoffarten keine schulterartige Stufe an der kurzwelligen Seite. Eine befriedigende Erklärung steht noch aus.

2. Elektronenemission.

An Kohlefäden hat REIMANN [30] die Konstanten der RICHARDSONSchen Gleichung zu 30 A/cm² grad² und 4,34 eV bestimmt. Neuere Untersuchungen über die Elektronenemission sind von BRAUN und BUSCH [31] durchgeführt worden. Sie fanden an Naturgraphiten (Ceylon) für die RICHARDSONSchen Konstanten: $A = 15 \text{ A/cm}^2 \text{ grad}^2$, $\phi = 4,39 \text{ eV}$. Sie berechneten eine Störstellenzahl von 10^{-4} pro Atom. Dieser Wert stimmt gut mit anderen oben erwähnten Ergebnissen überein.

3. Magnetische Eigenschaften.

a) Diamagnetische Suszeptibilität: GANGULI und KRISHNAN [32] haben die diamagnetische Suszeptibilität pro Gramm zu

$$\lambda_{||} = 21,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$$

und

$$\lambda_{\perp} = 0,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$$

bestimmt.

Interessant ist die große Anisotropie $\lambda = \lambda_{||} - \lambda_{\perp}$. Sie führen diese auf den LANDAU-Diamagnetismus [33] des freien Elektronengases in den Schichten zurück.

Über den Zusammenhang der magnetischen Suszeptibilität mit der Korngröße polykristallinen Materials sind verschiedene Untersuchungen angestellt worden. So fand MIWA [34] einen linearen Zusammenhang zwischen der Korngröße von 8 — 70 AE und der diamagnetischen Suszeptibilität von $0,3$ bis $28 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$.

Größere Teilchen von 0,15 bis 5,0 μ hat RAO [35] ausgemessen. Er fand Suszeptibilitäten von $2,6$ bis $4,27 \times 10^{-6}$. Auch hier nimmt die Suszeptibilität mit der Teilchengröße zu. Unterhalb von 0,65 μ fällt die Suszeptibilität sehr stark, oberhalb tritt eine nur ganz geringe Änderung auf. In einer Darstellung λ gegen $1/d$ (d = Teilchendurchmesser) ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Die Abhängigkeit zwischen

der Korngröße und der Suszeptibilität erklärt sich durch die Abnahme der effektiven Masse der Defekt-elektronen.

b) Magnetische Widerstandsänderungen: Bei tiefen Temperaturen (20,5 und 14,5° K) haben KAMERLINGH ONNES und K. HOF [36] die Änderung des Widerstandes als Funktion der magnetischen Feldstärke ausgemessen. Sie fanden bei Feldstärken von 12 000 Gauß einen magnetischen Widerstandskoeffizienten

$$K = \frac{1}{H^2} \frac{\Delta r}{r} \text{ Gauß}^{-2} = 4,7 \times 10^{-9} \text{ Gauß}^{-2}$$

H = magnetische Feldstärke (Gauß)

Δr = Widerstandsänderung

DONOGHUE und EATHERLY [27] haben die Änderung des Widerstandskoeffizienten in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur bestimmt. Bei Materialien, die über 2200° C gegläht sind, steigt der Koeffizient an und erreicht bei vollständiger Graphitierung den Wert $2,56 \times 10^{-10} \text{ Gauß}^{-2}$.

Der quadratische Zusammenhang zwischen der Feldstärke und der Widerstandsänderung, der die obige Einführung von „ K “ begründet, konnte von KINCHIN [14] nicht bestätigt werden. Er beobachtete eine Zunahme mit $H^{1,74}$ für den Einkristall und auch für polykristallines Material. Der Koeffizient „ K “ (nach der angegebenen Definition) ergibt sich zu $3,1 \times 10^{-10} \text{ Gauß}^{-2}$.

D. Thermische Eigenschaften.

1. Zustandsdiagramm.

Die größte Schwierigkeit bei der Aufstellung eines Zustandsdiagramms von Graphit liegt in der Frage, ob Graphit schmilzt oder sublimiert. Es gibt über diesen Punkt so viele Meinungen wie Arbeiten [11], [37]. In neuer Zeit hat sich die Ansicht durchgesetzt, daß Kohlenstoff bei Atmosphärendruck nicht schmilzt, sondern sublimiert.

BASSET [38] hat ein Zustandsdiagramm aufgestellt, das in Abb. 4 wiedergegeben ist. Es ist ihm gelungen, Kohlenstoff unter sehr hohen Drucken zu schmelzen. So liegt nach seinen Messungen der Tripelpunkt bei 7000° K und 100 Atmosphären. Durch Extrapolation ergibt sich der kritische Punkt für die Verflüssigung zu 7000° K und 12 000 kg/cm². Der Sublimationspunkt unter Atmosphärendruck wird auf 3 800° K festgesetzt.

Auch die umstrittene Größe der Sublimationswärme dürfte in den letzten Jahren festgelegt sein. Sowohl die spektrometrischen Werte, Messungen, die auf Effusionsmethoden beruhen, als auch massenspektrometrische Untersuchungen [39], [40], [41] führen zu den gleichen Ergebnissen: Graphit sublimiert hauptsächlich in drei Formen: C₁, C₂ und C₃; die Zusammensetzung des Dampfes ist von der Temperatur abhängig (GLOCKLER [42]). Als Sublimationswärmen haben sich ergeben:

$$\begin{aligned} \text{für } C_1: Q_1 &= 170 \text{ Kcal/mol} \\ C_2: Q_2 &= 210 \text{ Kcal/mol} \\ C_3: Q_3 &= 190 \text{ Kcal/mol.} \end{aligned}$$

2. Spezifische Wärme.

Die spezifische Wärme von polykristallinem Graphit wurde von TYLER und DE SORBO [43] bestimmt.

Sie haben Messungen über das Temperaturintervall von 13° K bis 300° K ausgeführt. Im Bereich von 13° K bis 40° K verläuft c_p als Funktion von (T/Θ) quadratisch (Θ = charakteristische Temperatur). Aus ihren Messungen ergibt sich ein Θ von 608° K.

3. Wärmeleitfähigkeit.

Die thermische Leitfähigkeit von polykristallinen Graphiten zeigt einen bemerkenswerten Gang mit der Temperatur. Sie hat ein ausgeprägtes Maximum im

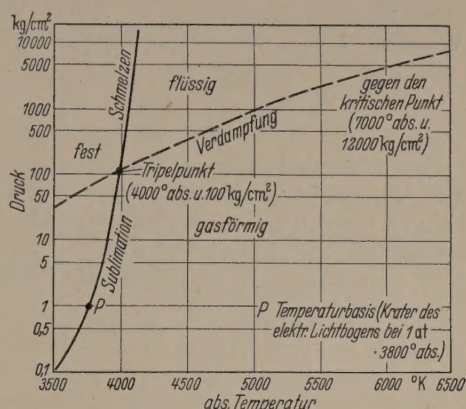


Abb. 4. Vorläufiges Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs nach J. BASSET [38].

Bereich von 0° C. Oberhalb nimmt sie langsamer ab als unterhalb des Maximums. Die verschiedenen Werte von WALLENFELS [44], POWELL und SCHOFIELD [45], TYLER und WILSON [21] und BUERSCHAPER [46] sind in Abb. 5 dargestellt. BUERSCHAPER hat allerdings das von TYLER und WILSON beobachtete Maximum nicht erhalten. Daß die Meß-

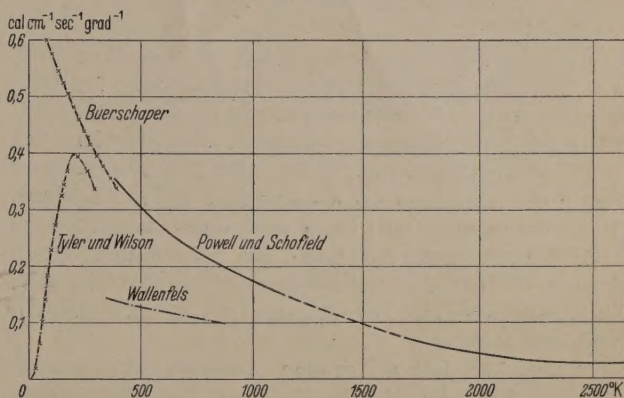


Abb. 5. Wärmeleitfähigkeit von Graphit nach R. A. BUERSCHAPER [46], R. W. POWELL und H. F. SCHOFIELD [45], W. W. TYLER und A. C. WILSON [21] und K. WALLENFELS [44].

punkte streuen, läßt sich ohne weiteres daraus erklären, daß jeweils verschiedene Untersuchungsmaterialien verwendet wurden.

TYLER und WILSON [21] haben die WIEDEMANN-FRANZ-LORENZsche Zahl, das Verhältnis zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit pro grad Kelvin angegeben. Sie zeigt einen starken Gang mit der Temperatur; die Wärmeleitung in Graphit erfolgt praktisch nur durch Gitterschwingungen. Zwischen Graphiten und harten Kohlen bestehen beträchtliche Unterschiede hinsichtlich des Wärmeleitvermögens. MIZUSHIMA und OKADA [47] zeigen das sehr deutlich in einem Diagramm, in welchem die Temperaturleit-

fähigkeit

$$\alpha = \frac{\lambda}{cd} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

 λ = Wärmeleitfähigkeit (cal/grad cm sec) d = Dichte (g/cm³) c = Spezifische Wärme (cal/g grad)

gegen die absolute Temperatur aufgetragen ist. Während die Meßpunkte für Graphit auf einer Geraden liegen, ergibt sich für die „amorphen Kohlen“ eine Kurve, die fast unabhängig von der Temperatur verläuft. Die Temperaturleitfähigkeit hängt von der freien Weglänge l und der Ausbreitungsgeschwindigkeit u ab:

$$\alpha = \frac{u l}{3}$$

Daraus ergibt sich, daß die freie Weglänge verschieden sein muß. In Graphit wird die Wärmeleitfähigkeit hauptsächlich durch Phononen-Wechselwirkungen begrenzt, während bei „amorphen Kohlen“ mit ihren wesentlich geringeren Korngrößen die Kristallit-

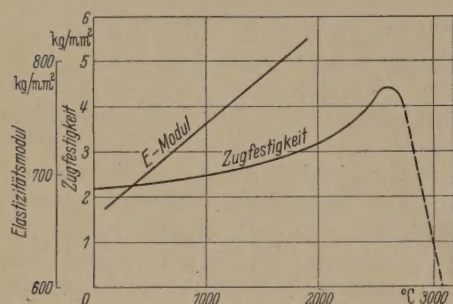


Abb. 6. Festigkeit und Elastizitätsmodul von Graphit in Abhängigkeit von der Temperatur nach C. MALMSTROM, R. KEEN und L. GREEN [51] und F. E. FARIS, L. GREEN und C. A. SMITH [52].

grenzen eine bedeutende Rolle spielen. Das Maximum der Wärmeleitfähigkeit wird erreicht, wenn die freie Weglänge der Gitterschwingungen in die Größenordnung der Kristallitgrenzen kommt. Die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit mit wachsender Temperatur wird durch die Abnahme der spezifischen Wärme bedingt. Nach MROZOWSKI [48] kann man durch verschiedene Glühtemperaturen die Lage des Maximums beeinflussen, da mit der Behandlungstemperatur die Kristallgröße wächst. Die Maxima müßten zwischen 0 und 500° C liegen.

SMITH [49] hat an großen Naturgraphitkristallen eine quadratische Abhängigkeit von der Temperatur gefunden, wie es nach der Theorie der spezifischen Wärme sein muß. Den Unterschied von polykristallinem Material, das einen Temperaturkoeffizienten von $T^{2,8}$ hat, führt er auf das Vorhandensein von nicht graphitischen Bestandteilen in Kunstgraphiten zurück. Wenn tatsächlich zwei Arten von Kohlenstoffen vorhanden sind, müßten sich diese in Röntgendiagrammen bemerkbar machen, denn „amorphe Kohlen“ zeigen, wie oben erwähnt, eine typische Reflexverbreiterung. Dagegen sind in gut graphitierten Materialien die Reflexe genau so scharf wie in Naturgraphiten.

4. Wärmeausdehnung.

Die thermische Ausdehnung von Kunstgraphiten ist sehr stark von den Herstellungsbedingungen abhängig. Nach eigenen Messungen beträgt der Aus-

dehnungskoeffizient in der Schichtrichtung:

200 — 400° C: $2,3 - 3,5 \times 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$

400 — 800° C: $4,0 - 4,8 \times 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$

und senkrecht zur Schichtrichtung:

200 — 400° C: $2,5 - 4,3 \times 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$

400 — 800° C: $3,6 - 6,3 \times 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$.

Werte von BURDICK, ZWEIG und MORELAND [5] liegen in derselben Größenordnung.

E. Mechanische Eigenschaften.

1. Dichte.

Die Dichte des Graphiteinkristalls beträgt 2,25 g/cm³. Definiert man als Raumgewicht das Gewicht pro Volumeneinheit (mit Poren), so liegen die Raumgewichte von Kunstkohlen im Bereich von 1,2 bis 1,7 g/cm³, in einzelnen Fällen auch noch höher bis 1,9 g/cm³. Es ist bis jetzt nicht gelungen, einen porenfreien polykristallinen Graphit herzustellen. Durch Änderung des Herstellungsverfahrens und der Ausgangsmaterialien lassen sich Variationen des Raumgewichtes in den angegebenen Grenzen gut durchführen.

2. Festigkeit.

In der letzten Zeit sind einige Ergebnisse über die mechanischen Eigenschaften von Graphit bei höheren Temperaturen bekanntgeworden. So haben MALMSTROM, KEEN und GREEN [51] und FARIS, GREEN und SMITH [52] die Zugfestigkeit, den Elastizitätsmodul und den Torsionsmodul bestimmt. In Abb. 6 ist die Abhängigkeit des E-Modul und der Zugfestigkeit von der Temperatur aufgetragen. Bemerkenswert ist der Anstieg der Zugfestigkeit bis 2500° C, die bei noch höheren Temperaturen sehr steil abfällt.

3. Reibung.

Graphit hat einen sehr niedrigen Reibungswert von $\mu = 0,15$. Mit Untersuchungen über die Natur dieses Phänomens haben sich in der letzten Zeit besonders SAVAGE [53], [54] und BOWDEN, YOUNG und ROWE [55] beschäftigt. Die vielfach vertretene Ansicht, daß Graphit den günstigen Reibungskoeffizienten wegen der schwachen VAN-DER-WAALS-Bindungskräfte zwischen den Graphitschichten besitzt, ist nicht aufrecht zu erhalten. Die Kräfte sind viel zu groß, um den niedrigen Reibungswert zu verursachen. Es ist vielmehr so, daß dünne adsorbierte Schichten die Hauptrolle spielen. Das äußert sich darin, daß sich bei einer Erhitzung auf 800° C im Vakuum der Reibwert um einen Faktor 4 erhöht. In einem Gasraum mit 0,1 Torr H₂O tritt dann wieder der gewöhnliche Wert in atmosphärischer Luft auf. Die adsorbierten Filme haften so fest, daß im Vakuum zuerst der gleiche niedrige Reibwert vorliegt wie in atmosphärischer Luft, erst durch gleichzeitige Erhitzung lassen sich die Filme beseitigen. Die Erhöhung des Reibwertes ist zugleich mit einem verstärkten Abrieb verbunden. Der Abriebstaub zeigt ein sehr hohes Adsorptionsvermögen. Dies ist besonders groß für O₂, für H₂O und H₂ 10-mal so gering. Bei der Reibung von Kohle auf Metallen bildet sich auf dem Metall eine Graphitschicht von 100 AE Dicke. Aus elektronen-optischen Untersuchungen ergab sich, daß diese Schicht größtenteils in der Bewegungsrichtung orientiert ist. Die guten Gleit-

enschaften des Graphits beruhen also auf der Anwesenheit von dünnen adsorbierten Filmen.

F. Chemische Eigenschaften.

1. Reinheit.

Einige der weiter unten angeführten Verwendungszwecke erfordern höchste Reinheit des Graphits. Vielfach wird als Maß für die Verunreinigungen der Aschegehalt angegeben. Man versteht darunter den Rückstand bei vollständiger Oxydation des Kohlenstoffs. Dieser Aschegehalt gibt die Menge der gesamten Verunreinigung an, denn durch die Glühung der Graphite extrem hohen Temperaturen verdampfen alle leichtflüchtigen Stoffe während der Herstellung. Die Prothegehalte an Asche liegen bei sehr guten Kunstgraphiten unter 0,005%. Es ist heute möglich, auch bei großer Abmessungen in fast spektralreiner Form herzustellen. Man ist allerdings noch weit davon entfernt, Reinheiten, wie sie für Halbleiterzwecke erforderlich sind, zu erreichen.

2. Beständigkeit.

Gegen atmosphärischen Sauerstoff sind polykristalline Graphite überraschend beständig. So tritt beim mehrstündigem Glühen bei 500° C kein Gewichtslust auf. Bei höheren Temperaturen bis 2000° C werden OKADA und Ikegawa [56] die Verbrennungsgeschwindigkeit bestimmt. Nach ihren Messungen steigt die Geschwindigkeit im Bereich von 700° C bis 1000° C stark an und nimmt bei höheren Temperaturen wieder ab.

Von sehr starken Oxydationsmitteln wie H_2SO_4 , O_3 und $KClO_3$ wird Graphit bei erhöhten Temperaturen angegriffen, und es bildet sich die sehr interessante Graphitsäure bzw. Graphitoxyd [57]. In Gegenwart von geschmolzenen Alkalien entstehen Graphit-Alkaliverbindungen. Schließlich ist noch eine Graphitfluoridverbindung bekannt. Dies sind im wesentlichen die bis heute gelungenen chemischen Umwandlungen des Graphits.

REED [58] hat den Einfluß von verschiedenen Dampfdämpfen auf Graphit untersucht. Von Zinn- und Kupferdampf zwischen 800 und 2000° C wird Graphit nicht angegriffen; Wismuth-Dampf benetzte Graphit nicht, bei 1400° C ist keine Korrosion bemerkbar. Von den übrigen angeführten Reaktionen abgesehen, ist also Graphit ein äußerst beständiges Material.

G. Anwendungen.

Die klassischen Anwendungen von Kunstkohle sind die Kohlebürste, die Bogenlampenkohle und das Kohleelement. Im Laufe der Zeit hat der Kunstgraphit Eingang in sehr viele weitere Gebiete gefunden, und es ist so, daß täglich neue Anwendungsmöglichkeiten auftauchen. Großverbraucher sind Aluminium- und Eisenwerke, die einen hohen Bedarf an Elektroden haben. Für Gleitkontakte, wie sie an Stromabnehmer bei elektrischen Bahnen verwendet werden, wird vielfach Kunstkohle. Die Bedeutung des Kohlegraphit hat wohl abgenommen, da bessere Lösungsmittel gefunden worden sind. Auf dem gleichen Prinzip der Abnahme des Kontaktwiderstandes bei Anwendung von Drucken, beruhen die Kohle-Druckregler. Hier wird eine Säule von Kohleplättchen zusammen-

gedrückt, wodurch sich der Widerstand stark erniedrigt. Wegen seiner guten Gleiteigenschaften findet Graphit immer mehr Eingang in den Maschinenbau. Kohlelager sind chemisch außerordentlich beständig. Die chemische Passivität und das hohe Wärmeleitvermögen haben dazu geführt, daß vielfach Wärmeaustauscher in der Großchemie aus Graphit gebaut werden.

Die hohe Temperaturbeständigkeit hat weitere Gebiete erschlossen. Für Anoden und Gitter in hochbelasteten Gleichrichtern, Ignitrons, Senderöhren usw. nimmt man extrem reine Graphite. Graphit dient häufig neben Molybdän und Wolfram als Ofenbaustoff für höchste Temperaturen. In der Spektralanalyse spielt spektralreines Kohlematerial wegen seines linienarmen Spektrums eine bedeutende Rolle. Neuerdings wird Graphit als Moderators substanz im Uranbrenner vielfach gebraucht.

Diese Aufzählung, die keineswegs Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, soll nur Beispiele für die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten geben. Die Bedeutung des Graphits für die Industrie wird sich in Zukunft sicher weiter steigern.

Literatur. [1] FRANKLIN, R. E.: *Acta Cryst.* **4**, 253 (1951). — [2] FINCH, G. I. und H. WILMAN: *Proc. Roy. Soc.* **155**, 345 (1936). — [3] TAYLOR, A. und D. LAIDLOR: *Nature*, **146**, 130 (1940). — [4] LUKESH, J. S.: *J. Chem. Phys.* **19**, 1203 (1951). — [5] LIPSON, H. und A. R. STOKES: *Proc. Roy. Soc.* **181**, 101 (1942). — [6] LUKESH, J. S.: *Phys. Rev.* **80**, 226 (1950). — [7] HOFMANN U. und D. WILM: *Z. Elektrochem.* **42**, 504 (1936). — [8] BISCOE, J. und B. E. WARREN: *J. Appl. Phys.* **13**, 364 (1942). — [9] SELVIG, W. A. und W. C. RATLIFF: *J. Phys. Chem.* **29**, 1105 (1925). — [10] HOFMANN, U. und A. FRENZEL: *Ber.* **63 B**, 1248 (1930). — [11] RYSCHKEWITSCH, E.: *Z. f. Elektrochem.* **27**, 445 (1921). — [12] WALLACE, P. R.: *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947). — [13] FRÖHLICH, H. und N. F. MOTT: *Proc. Roy. Soc. (A)*, **171**, 496 (1939). — [14] KINCHIN, G. H.: *Proc. Roy. Soc.* **217**, 9 (1953). — [15] PRIMAK, W. und L. H. FUCHS: *Phys. Rev.* **95**, 22 (1954). — [16] DUTTA, A. K.: *Phys. Rev.* **90**, 187 (1953). — [17] KRISHNAN, K. S. und N. GANGULI: *Nature*, **144**, 667 (1939). — [18] COULSON, C. A. und R. TAYLOR: *Proc. Phys. Soc.* **65**, 815 (1952). — [19] BARRIOL, J. und J. METZGER: *J. Chim. Phys.* **47**, 432 (1950). — [20] MROZOWSKI, S.: *Phys. Rev.* **85**, 609 (1952). — [21] TYLER, W. W. und A. C. WILSON: *Phys. Rev.* **89**, 870 (1953). — [22] BOWEN, D.: *Phys. Rev.* **76**, 1878 (1949). — [23] ARNOLD, R.: *Schunk & Ebe Blätter*, Heft 14, 3, (1953). — [24] HORTON, G. K. und G. E. TAUBER: *Phys. Rev.* **93**, 911 (1953). — [25] MROZOWSKI: *Phys. Rev.* **92**, 1320 (1953). — [26] LOEBNER, E. E.: *Phys. Rev.* **84**, 153 (1951). — [27] DONOGHUE, J. J. und W. P. EATHERLY: *Rev. Scient. Instr.* **22**, 513 (1951). — [28] JOHNSON, V. A. und K. LARK-HOROVITZ: *Phys. Rev.* **92**, 226 (1953). — [29] CHALKLIN, F. C.: *Proc. Roy. Soc.* **194**, 42 (1948). — [30] REIMANN, A. L.: *Proc. Phys. Soc.* **50**, 496 (1938). — [31] BRAUN, A. und G. BUSCH: *Helv. Phys. Act.* **20**, 33 (1947). — [32] GANGULI, N. und K. S. KRISHNAN: *Proc. Roy. Soc.* **177**, 168 (1941). — [33] LANDAU, L.: *Z. Phys.* **64**, 629 (1930). — [34] MIWA, M.: *Sc. Rep. Tohoku Univ.* **23**, 242 (1934–1935). — [35] RAO, S. R.: *Indian J. Phys.* **6**, 241 (1931). — [36] KAMERLINGH ONNES, H. und K. HOF: *Proc. Akad. Amsterdam*, **12**, 520 (1914). — [37] CHANEY, N. K., V. C. HAMISTER, S. W. GLASS: *Trans. Electr. Chem. Soc.* **67**, 107 (1935). — [38] BASSET, J.: *Brennstoff-Chemie*, **23**, 127 (1942). — [39] HONIG, R. E.: *J. Chem. Phys.* **22**, 126 (1954). — [40] MARSHALL, A. L. und J. F. NORTON: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2166 (1950). — [41] CHUPKA, W. A. und M. G. INGRAM: *J. Chem. Phys.* **21**, 1313 (1953). — [42] GLOCKLER, J.: *J. Chem. Phys.* **22**, 159 (1954). — [43] TYLER, W. W. und W. D. SORBO: *Phys. Rev.* **83**, 878 (1951). — [44] WALLENFELS, K.: *Schunk & Ebe Blätter*, Heft 9, 12 (1942). — [45] POWELL, R. W. und F. H. SCHOFIELD: *Proc. Phys. Soc.* **51**, 153 (1939). — [46] BUERSCHAPER, R. A.: *J. Appl. Phys.* **15**, 452 (1944). — [47] MIZUSHIMA, S. und J. OKADA: *Phys. Rev.* **82**, 94 (1951). — [48] MROZOWSKI, S.: *Phys. Rev.* **86**, 251 (1952). — [49] SMITH, W. A.: *Phys. Rev.* **95**, 1095 (1954). — [50] BURDICK,

D., B. ZWEIF, R. E. MORELAND: J. Research 47, 35 (1951). — [51] MALMSTROM, C., R. KEEN und L. GREEN: J. Appl. Phys. 22, 593 (1951). — [52] FARIS, F. E., L. GREEN und C. A. SMITH: J. Appl. Phys. 23, 89 (1952). — [53] SAVAGE, R. H.: J. Appl. Phys. 19, 1 (1948). — [54] SAVAGE, R. H.: Ann. N. Y. Acad. Sci. 53, 862 (1951). — [55] BOWDEN, F. P., J. E. YOUNG und G. ROWE: Proc. Roy. Soc. 212, 485 (1952). — [56] OKADA,

J. und T. IKEGAWA: J. Appl. Phys. September, 1249 (1952). — [57] THIELE, H.: Kolloid-Zschr. 80, 1 (1937). — [58] R. E. L.: J. Am. Ceram. Soc. 37, 146 (1954). —

Dr. RICHARD ARNOLD,

Physikalisches Laboratorium der Schunk & Ebe GmbH
Gießen.

Buchbesprechungen.

Weißfloch, A.: Schaltungstheorie und Meßtechnik des Dezimeter- und Zentimeterwellengebietes. Basel/Stuttgart: Birkhäuser. 1954. 308 Seiten, 288 Abb., Ganzleinen sfr./DM 33.50, broschiert sfr./DM 29.30.

Im Bereich der dm- und cm-Wellen werden die klassischen Meßmethoden der Elektrotechnik unbrauchbar, die Meßmethoden der Optik sind aber noch nicht zu verwenden. Man mißt Impedanzen mit Hilfe konzentrischer Leitungen und Hohlrohren, Leistungen mittels Bolometern und ähnlichen Anordnungen. Für diesen Frequenzbereich legt der Verfasser ein theoretisch und praktisch gleich wertvolles Werk vor, dessen Inhalt sich in folgende Hauptabschnitte gliedert:

1. Allgemeine kreisgeometrische Vierpoltheorie,
2. Schaltungen mit homogenen Leitungen und Meßtechnik,
3. Zusammengesetzte Schaltungsteile, $(2n)$ -Pole $(n > 2)$ und Frequenzabhängigkeit der Transformationseigenschaften.
4. Anpassung.

Das Buch behandelt also sowohl die Meßtechnik in dem eingangs erwähnten Umfang, als auch Vierpole und $(2n)$ -Pole, die in diesem Frequenzbereich als Elemente erscheinen und i. a. nicht mehr in Einzelteile (wie etwa Spulen und Kondensatoren im Tonfrequenzbereich) zergliedert werden können; weiterhin werden Richtungskoppler und Hohlraumresonatoren studiert, Antennenmessungen und Anpassungsfragen aller Art. Der Verfasser, der sich durch seine eigenen Arbeiten als bahnbrechender Fachmann erwiesen hat, baut größere Teile des Buches auf dem von ihm angegebenen Transformatorsatz auf, der sich als ein außerordentlich nützliches Instrument erweist.

Das Buch ist für jeden, der auf diesem Gebiet arbeitet, ein wichtiges Werkzeug, die Darstellung klar und verständlich, so daß es auch zum Selbststudium empfohlen werden kann. Die Ausstattung ist, wie bei Birkhäuser üblich, ausgezeichnet.

G. ECKART.

Schmidt, E.: Einführung in die Technische Thermodynamik und die Grundlagen der chemischen Thermodynamik. 5. Auflage, Springer-Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg 1953. XV u. 520 S., 244 Abb., 69 Tabellen und 3 Dampftafeln als Anlage. Geb. 30, — DM.

Die fünfte Auflage enthält gegenüber der vierten einige Berichtigungen und Änderungen. Insbesondere sind bei der internationalen Temperaturskala die Änderungen vom Jahre 1948 berücksichtigt. — Dem Physiker wird es gegen den Strich gehen, daß in dem Buch das technische Maßsystem benutzt wird, als Masseneinheit also nicht das g oder kg. Verf. selbst möchte gern die letztere Masseneinheit auch im technischen Maßsystem eingeführt sehen, als Kraftereinheit aber das Gewicht beibehalten, so daß das technische Maßsystem 4 Grundeinheiten m, s, kg, kp hätte. Wenn gegen diesen Vorschlag auch grundsätzlich nichts eingewendet werden kann, wäre es doch sehr viel besser, wenn Physiker und Techniker dasselbe, und wegen der Masseneinheit ein physikalisches Maßsystem benutzen würden! — Auch die an sich sehr begrüßenswerten eingestreuten Übungsaufgaben sind wesentlich für Ingenieure interessant.

Trotzdem nach dem Vorstehenden das Buch hauptsächlich für Ingenieure gedacht ist, ist es auch für den technischen Physiker sehr wertvoll, weil es vieles auch für ihn Wichtiges enthält, was er in den rein physikalischen Lehrbüchern über

Thermodynamik kaum findet. So sind ziemlich eingehend behandelt: Die Luftverdichter, die Heißluftmaschine und Gasturbine, die Dampfmaschine, die reversible Heizung, Kaldampfmaschine als Kältemaschine, das Klopfen, Verbrennungsmotore, die Strömungsmaschinen, ja sogar Raketenantrieb. Und das Schöne, den reinen Physiker friedigende, ist die überall klare und physikalisch einwandfreie Darstellung. — Des weiteren sind die sehr zahlreichen guten Abbildungen und die vielen wertvollen Tabellen herbeizuheben, besonders auch die als Anlage beigefügten Dampftafeln.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die neue Auflage einen ebenso weiten Leserkreis finden wird wie die vorhergehenden Auflagen.

W. MEISSNER

Strutt, M. J. O.: Transistoren. Zürich: S. Hirzel 1954. 166 S. Geb. DM 21.—.

Das vorliegende Buch behandelt die Wirkungsweise, Eigenschaften und Anwendungen von Spitzen- und Flächentransistoren. Ausgehend von den Kennlinien und Erstschalbildern eines Transistors diskutiert der Verfasser Vierpol-schaltungen und Stabilitätsfragen. Nach 4 Kapiteln über die Leitungsmechanismus und die Vorgänge bei Kontakten zwischen Metall-Metall, Metall-Halbleiter und Halbleiter-Halbleiter sowie Anwendungen dieser Vorstellungen auf Transistoren, für deren Verständnis einige Kenntnis der Festkörperlphysik vorausgesetzt wird, folgen die Kapitel, welche den eigentlichen Charakter des Buches bestimmen: Schaltungen mit Transistoren und deren Vergleich mit Röhrenschaltungen, Anfangs- und Endverstärkerstufen mit Transistoren sowie Schwingstufen. Ein sehr umfangreicher Literaturnachweis erleichtert dem Leser ein über den Rahmen dieses Buches hinausgehendes Studium.

H. BALDUS

Technical and engineering dictionary. Herausgegeben von L. De Vries. New York-London-Toronto: McGraw-Hill Publishing Comp. 1954. XV, 997 S. Englisch-Deutsch. L 7.—.

Das vorliegende englisch-deutsche technische Wörterbuch größeren Umfangs gehört zum besten, was es auf diesem Gebiet gibt. Das Buch ist das Gegenstück zu einem bereits eingeführten deutsch-englischen technischen Lexikon desselben Verfassers. Ein Mitarbeiterstab von 76 Fachleuten der einzelnen Gebiete gibt die Gewähr, daß die Übersetzung im technischen Sinn durchgeführt ist. Nach den angegebenen Quellen und nach Stichproben deckt es den ganzen Bereich von Physik, Chemie, Geologie, Maschinen-, Elektro-, Bau-, Verkehrs- und Vermessungstechnik. Natürlich kann der Benutzer nicht erwarten, daß neu geprägte Fachausdrücke eines engeren Bereichs wie bei den Teilchenbeschleunigern „dee“, „race track“ oder die „magic numbers“ der Kernphysik aufgenommen und übersetzt sind. Diese werden ja als Fremdwörter in den meisten Sprachen benützt. Auch mit dem besten Lexikon kann wissenschaftlicher Aufsatz nur von jemand mit Fachkenntnissen (schon wegen der Vieldeutigkeit vieler Worte „Polarisation“) übersetzt werden. In diesen natürlichen Grenzen aber bleibt das Buch ein ausgezeichnetes Hilfsmittel.

G. JOOS.